Tome 48 | Nº 3-4 | Mars-Avril 1951
*Revue mensuelle*

# JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE





## SOMMAIRE

Pages

Comptes rendus de la Société de Chimie Physique .......... 111
*Germain Sabatier.* — Viscosité des gaz et données critiques .......... 113
*Edmond Grillot.* — Répartition énergétique spectrale de photoluminescence du sulfure de cadmium activé à l'argent .......... 115
*Henri Lumbroso et Ch. Marschalk.* — Stéréochimie de quelques sulfures aromatiques. Étude du degré de rigidité torsionnelle des liaisons $C_{ar}$ — S .......... 123
*André Coche.* — Étude des dépôts électrolytiques en solution très diluée (I) .......... 135
*André Coche.* — Étude des dépôts électrolytiques en solution très diluée (II) .......... 145
*J. I. Fernandez Alonzo, Camille Sandorfy, N. P. Buu-Hoi et René Rayer.* — La répartition des électrons mobiles dans la molécule du 4-Benzyl-diphényle .......... 150
*Maurice Bonnemay et James Fairbank.* — Contribution à l'étude du coefficient de température de l'électrode $Cu/Cu^{++}$ .......... 152

**COLLOQUES TENUS A L'OCCASION DU CINQUANTENAIRE DE LA DÉCOUVERTE DU RADIUM (1re partie)**

*F. A. Paneth.* — Production d'Hélium par les particules alfa du radium en solution .......... 163
*Dr. Lauriston, S. Taylor.* — Ionization of Liquids by radiation .......... 168
*Dr. L. H. Gray.* — The presumed distribution of ions and excited groups in liquids .......... 172
*Pierre Jordan.* — Effets de recul dans les substances finement divisées exposées aux neutrons .......... 179
*F. S. Dainton.* — « Polymerisation as a guide to track distribution » .......... 182
*Walter L. Whitehead, Clark Goodman and Irving A. Breger* — The decomposition of fatty acids by alpha particles .......... 184
*Milton Burton, Sheffield Gordon and Robert R. Hentz.* — Effect of ring on radiation chemistry of alkyl-substituted benzenes .......... 190
*C. B. Allsopp and (Miss), J. Wilson.* — Effects of X rays on aqueous solutions of indole .......... 195
*C. H. Collie and P. F. D. Shaw.* — A study of the action of neutrons on organic halides .......... 198
*W. Mund, P. Uyskens et R. Lories.* — Sur l'interception des atomes dans la réaction d'échange radiochimique entre l'hydrogène et le deuterium .......... 202
*E. Broda et H. Muller.* — Effets de protection dans les réactions Szilard-Chalmers .......... 206
*Dr. A. G. Maddock and J. Green.* — Nuclear contribution to the retention following radiative thermal neutron capture .......... 207
*M. Haïssinsky, M. Lefort et H. Le Bail.* — Rôle des radicaux oxygénés dans les oxydations et les réductions produites par les rayonnements ionisants .......... 208

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

# JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

---

**PRIX DE L'ABONNEMENT 1951**
*(Frais d'envoi compris)*

France .......................................................... 3 000 francs
Étranger ....................................................... 3 500 francs

**Pour les membres de la Société de Chimie Physique :**
*(Cotisation et frais d'envoi compris)*

France .......................................................... 2 000 francs
Étranger ....................................................... 2 500 francs

*Librairies :*

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 3 000 pour la France et Frs : 3 500 pour l'Étranger.

*Rédaction :*

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

*Règlements :*

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

---

# SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

*(Fondée en 1908)*

*Admission.* — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

*Cotisation.* — La cotisation annuelle est fixée à 1 000 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

***Agent exclusif pour les U. S. A. & le Canada :***

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

# LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.


## 18, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

Odéon 10-01 C. C. Postal PARIS 9131-62


publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » où sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1950, environ 86.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques ;

— la seconde, consacrée aux sciences biologiques ;

— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

---

## TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

| | *France* | *Etranger* |
|---|---|---|
| 1re partie | 4.000 frs | 5.000 frs |
| 2e partie | 4.000 frs | 5.000 frs |
| 3e partie | 1.500 frs | 2.000 frs |

*Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique* **au personnel du C. N. R. S.**

---

## TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

| | *France* | *Etranger* |
|---|---|---|
| MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE | 700 frs | 900 frs |
| ASTRONOMIE — ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE | 900 frs | 1.100 frs |
| GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME | 1.200 frs | 1.400 frs |
| PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE | 600 frs | 800 frs |
| CHIMIE GÉNÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE | 600 frs | 800 frs |
| CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE | 2.200 frs | 2.500 frs |
| SCIENCES DE L'INGÉNIEUR | 1.500 frs | 1.700 frs |
| MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE | 700 frs | 900 frs |
| BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE | 1.200 frs | 1.400 frs |
| MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE | 800 frs | 900 frs |
| BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE | 2.200 frs | 2.500 frs |
| AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES | 700 frs | 900 frs |

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

---

## TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 75 frs

---

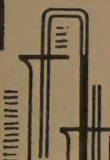
## AGRANDISSEMENTS

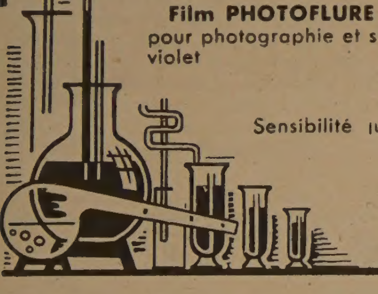
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 × 9 | 34 frs | 9 × 12 | 40 frs | 13 × 18 et 15 × 21 | 52 frs |
| 18 × 24 | 63 frs | 21 × 27 | 106 frs | | |

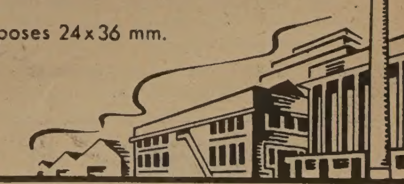
*Une réduction sur ces tarifs est accordée* **au personnel du C. N. R. S.**

*De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de* **100 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

463







# CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

## PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

*Annales d'Astrophysique*, revue internationale trimestrielle, publiée en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France ........... 1.200 frs
Étranger .......... 1.500 frs

*Annales de Géophysique*, revue internationale trimestrielle, publiant en trois langues (français, anglais, allemand) des travaux originaux sur tous les aspects de la géophysique.
Prix de l'abonnement : France ........... 1.200 frs
Étranger .......... 1.500 frs

*Annales de la Nutrition et de l'Alimentation*, publiées sous l'égide du Centre National de Coordination des Études et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation. Paraît tous les deux mois par fascicules de 125 pages environ.
Prix de l'abonnement : France ........... 1.200 frs
Étranger .......... 1.500 frs

*Archives des Sciences Physiologiques*, publiées sous l'égide du Comité Directeur des Sciences Physiologiques. Paraît trimestriellement par fascicules de 125 à 150 pages.
Prix de l'abonnement : France ........... 1.200 frs
Étranger .......... 1.500 frs

## PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, tome VI, Fascicule 1 (1948).......... 1.800 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .......... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .......... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*.......... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché 1.200 frs ; Cartonné 1.500 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique*.......... 350 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .......... 100 frs
PARODI : *Applications physiques de la transformation de Laplace*.......... 600 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*.......... 300 frs
RICHARD : *Répertoire des bibliothèques et des catalogues de manuscrits grecs*.......... 700 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes.......... 1.000 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes*.......... 450 frs
*Catalogue photographique du ciel* .......... 2.500 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique*.......... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*.......... 400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .......... 1.500 frs

*Colloques internationaux :*

I. Images optiques *(épuisé)*.
II. Hauts polymères.......... 400 frs
III. Spectres moléculaires .......... 750 frs
IV. Endocrinologie des arthropodes *(épuisé)*.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire .......... 700 frs
VI. Anti-vitamines.......... 800 frs
VII. Diffusion de la lumière et effet Raman .......... 1.200 frs
VIII. Unités biologiques douées de continuité génétique .......... 1.000 frs
IX. Relations entre phénomènes solaires et géophysiques .......... 1.800 frs
X. Réactions dans l'état solide.......... 1.100 frs
XI. Les lipides.......... 1.000 frs
XII. Topologie algébrique .......... 600 frs
XIII. Le calcul des probabilités et ses applications .......... 1.600 frs
XIV. Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique.......... 900 frs
XV. Analyse harmonique .......... 600 frs

## VIENT DE PARAITRE

*Colloques internationaux :*

XVI. Cinétique et mécanisme des réactions d'inflammation et de combustion en phase gazeuse *(épuisé)*
XVII. Polarisation de la matière.......... 1.800 frs
XVIII. Liaison chimique *(épuisé)*
XXI. Paléontologie .......... 390 frs
XXII. Électrophysiologie .......... 2.800 frs
XXIII. Les propriétés optiques des lames minces solides .......... 2.200 frs
XXIV. Algèbre et théorie des nombres .......... 2.500 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .......... 1.200 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .......... 1.200 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .......... Br. .......... 1.500 frs
Cart. .......... 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .......... Br .......... 2.000 frs
Cart. .......... 2.400 frs

## EN PRÉPARATION

SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique*, tome III.
PERRET : *Carte structurale de la France et brochure.*

**RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.**
45, rue d'Ulm — PARIS-V^e — *ODÉon 81-95*
C. C. P. : Paris 9061-11

# COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 14 juin 1950

Ch. G. Boissonnas. — **Réduction de la surface des monocristaux de bromure d'argent.**

Les expériences décrites se rapportent à la réduction de monocristaux de bromure d'argent au moyen d'un révélateur photographique.

Si un cristal de bromure d'argent, obtenu par fusion, est taillé et sa surface polie à l'aide d'une solution de cyanure de potassium, le développement au moyen d'une solution alcaline d'hydroquinone, additionnée ou non de sulfite, donne naissance à des grains d'argent métallique massifs, enfoncés dans la masse du bromure d'argent. Ces grains d'argent ont des formes géométriques qui, pour une même section du cristal de bromure d'argent, sont toutes identiques et orientées de même manière. Cette forme est limitée par les plans octaédriques (111) du réseau du bromure d'argent, qui jouent le rôle de plans d'alimentation des grains.

La discussion de ces formes montre qu'il est nécessaire d'admettre que l'alimentation du grain se fasse partiellement par décharge directe des ions argent à l'interface argent-bromure. Il est néanmoins très probable que les ions argent appartenant à l'interface bromure-solution participent aussi à la construction des grains d'argent. D'autre part, la formation d'alvéoles octaédriques creusées dans le bromure d'argent conduit à la conclusion que la participation de défauts de Schottky est nécessaire au transport des ions argent dans le bromure d'argent solide, ce qui n'exclut d'ailleurs pas une participation éventuelle de défauts de Frenkel. Ce résultat est en accord avec la théorie de Mott et Gurney, et sa modification proposée par Mitchell.

Si la surface du bromure d'argent est non pas nue, comme dans les essais décrits ci-dessus, mais recouverte d'une couche de gélatine, le développement aboutit à la formation de cônes d'argent creux, très fragiles, ayant pour base un alvéole octaédrique creusé dans la surface du bromure d'argent. L'observation sous le microscope de ces cônes au cours de leur croissance montre que l'argent recristallise pendant le développement. Cette recristallisation ne peut se faire que par l'intermédiaire de la solution, dans le voisinage immédiat de l'argent, et est probablement facilitée par la présence des ions brome libérés par le développement, qui ont tendance à former des ions complexes avec les ions argent. On peut ainsi penser que la formation de grains d'argent massif au cours du développement, en l'absence de gélatine, est un phénomène secondaire dû à une telle recristallisation.

Si l'on projette sur le cristal de bromure d'argent un étroit pinceau de lumière absorbable et qu'on le soumette ensuite à l'action du révélateur, on constate la formation d'une image de développement. Le résultat dépend du traitement préalable de la surface, ce qui peut être attribué à la facilité plus ou moins grande avec laquelle le brome peut s'échapper hors du cristal de bromure d'argent. La partie de l'image de développement comprise entre les limites du faisceau de lumière se présente comme l'image de développement photographique des émulsions, c'est-à-dire que l'image est foncée (grande densité de grains d'argent) pour de faibles expositions, puis s'inverse pour des expositions prolongées. Mais, en raison des grandes dimensions du cristal de bromure d'argent (plusieurs millimètres ou centimètres) par rapport à celles du pinceau de lumière (largeur 0,5 à 1 mm), on observe aussi une image de développement extérieure au pinceau de lumière, et qui peut donner des renseignements sur la migration des électrons et des trous positifs dans le réseau du bromure ainsi que sur la migration du brome en surface. Ces phénomènes, qui se traduisent par l'apparition, en bordure de la trace du pinceau de lumière, par des franges plus foncées ou plus claires que le voile, ne peuvent pas être attribués à une diffusion de la lumière ou à des effets d'épuisement local de la solution de révélateur.

Enfin il est remarquable que si l'on traite un cristal de bromure d'argent, après exposition à un pinceau de lumière, par une solution concentrée de bromure de potassium, on obtient des images identiques à celles que donnerait un révélateur utilisé dans les mêmes conditions. Les régions, qui auraient donné au développement une grande densité de grains d'argent, montrent par attaque au bromure de potassium une surface rugueuse, diffusant la lumière et paraissant foncée lorsqu'on observe le cristal par transparence. En utilisant ce procédé, on peut saisir la succession des images internes.

---

Séance du 28 juin 1950

B. Luyet. — **La vitrification des solutions aqueuses par refroidissement ultra-rapide.**

**Plan de l'exposé.** — Inhibition de la cristallisation aux basses températures. Intervalle de températures de cristallisation. Vitrification par refroidissement rapide. Dévitrification. Influence du poids moléculaire du corps en solution sur les températures de dévitrification. Etude calorimétrique de la dévitrification. Méthodes de mesure des changements ultra-rapides de température. Procédés employés pour augmenter les vitesses de refroidissement.

---

Séance du 8 novembre 1950

G. C. Eltenton. — **La détection des intermédiaires de réaction au moyen du spectromètre de masse.**

Une méthode est décrite pour relier un four de réaction à un spectromètre de masse de telle sorte qu'on puisse détecter les intermédiaires chimiques à courte vie (radicaux). Les principes de base et les limitations de la méthode sont discutés en détail ainsi que les résultats caractéristiques obtenus dans la décomposition d'hydrocarbures simples du méthane au butane. Une légère modification du four permet à l'expérimentateur d'étudier les radicaux produits dans les flammes et la technique de l'utilisation de la flamme pulsante est expliquée. L'emploi de cette dernière technique permet de mettre en évidence l'existence d'intermédiaires tels que $HO_2$, $CH_3O$, CHO, $CH_2O$ et $CH_3$ au cours de la combustion du méthane, du propane, etc..

Le texte de la conférence sera publié dans le *Journal de Chimie Physique*.

---

Séance du 22 novembre 1950

F. J. Taboury. — **Interprétation de la bande d'absorption du carbonyle dans les spectres d'absorption ultraviolets des cétones et des aldéhydes liquides.**

Les cétones et les aldéhydes possèdent un spectre d'absorption ultraviolet, dont la structure est continue lorsque ces substances sont considérées à l'état liquide. La courbe d'absorption peut être décomposée en une série de bandes larges et continues. L'une d'elles, dont le maximum est situé vers 3.500 Å, est attribuable au groupe carbonyle.

L'étude théorique de cette bande d'absorption permet d'obtenir des renseignements précis sur le mécanisme de l'absorption par le carbonyle, ainsi que sur la structure du carbonyle à l'état fondamental et à l'état excité. Celui-ci se comporte dans une molécule complexe comme une molécule diatomique quasi indépendante.

Un Mémoire a paru dans le *Journal de Chimie Physique* (numéro de septembre-octobre 1950, page 740).

---

Séance du 13 décembre 1950

Mlle N. Ivanoff, Ed. Bauer et M. Magat. — **Empêchement stérique et vitesse de réactions ; influence sur le facteur de fréquence.**

Ingold et ses collaborateurs ont montré que, dans beaucoup de cas, l'empêchement stérique se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation de réactions. Les auteurs ont trouvé que, dans certains cas, il réduit le facteur de fréquence d'Arrhenius sans modifier l'énergie d'activation. Un tel effet s'observe, en général, lorsqu'un des réactifs comporte une chaîne paraffinique susceptible de prendre plusieurs configurations et peut être relié semi-quantitativement à la différence entre les nombres de configurations possibles à l'état initial et à l'état de transition.

Des Mémoires ont paru dans le *Journal de Chimie Physique* (numéro de novembre-décembre 1950, pages 914 et 929.

E. Grillot. — **Sur la nature des centres luminogènes.**

On sait depuis longtemps que la luminescence des substances inorganiques est due à certaines impuretés particulières. Mais les concentrations généralement très petites ($10^{-4}$ à $10^{-6}$) auxquelles elles agissent n'a pu permettre de préciser la nature chimique des centres luminogènes qu'elles contribuent à former.

La notion même de centre luminescent fut proposée par Lenard [1] en 1909, qui considéra le premier l'émission comme un effet photoélectrique. Mais c'est Maurice Curie [2] qui, grâce à l'introduction des niveaux énergétiques, mit au point cette théorie des centres luminogènes, actuellement universellement admise. Pour ces deux auteurs la constitution d'un centre met en œuvre à la fois l'impureté, la substance de base et éventuellement l'addition fusible.

Après les travaux effectués par Tiede et son école [3], d'une part sur la diffusion à basse température de métaux dans le sulfure de zinc et d'autre part sur la luminescence bleue clair du sulfure de zinc self-activé, on a souvent considéré que le centre luminogène est uniquement constitué par l'atome neutre du métal luminogène, situé en position interstitielle du réseau cristallin.

J'ai également observé la facile diffusion à température relativement basse de l'argent dans le sulfure de cadmium, soit en poudre microcristalline [4], soit en monocristaux transparents [5] avec apparition d'une belle luminescence rouge (bande de 6.150 à 8.500 Å). Rien ne prouve cependant que l'argent y soit à l'état d'atome neutre interstitiel : il semble plus simple d'admettre qu'un ion argent se fixe dans le réseau à une place dévolue à un ion cadmium et que le centre luminogène comprenne cet ion argent et plusieurs atomes de soufre et de cadmium voisins en interaction avec lui.

L'étude théorique des niveaux énergétiques existant dans l'édifice cristallin d'un luminophore, telle que celle décrite par Seitz [6], est en définitive plutôt défavorable à l'hypothèse des atomes neutres interstitiels luminogènes.

Des observations récentes semblent également contredire cette hypothèse. Préparant du SZn(Cu) par une méthode nouvelle [7] Mme Grillot et moi-même avons en effet constaté [8] que les centres luminogènes déterminent soit l'émission verte avec longue persistance bien connue, soit une émission bleue violette sans persistance selon qu'ils sont ou non oxydés. La luminescence bleu clair (à spectre de bande étalée) du SZn(Cu) décrite par quelques auteurs est due à l'existence simultanée de ces deux sortes de centres.

En fait, cette influence de l'oxygène et celle des halogènes démontrée par Kroeger et ses collaborateurs [9] doivent être prises *simultanément* en considération dans les représentations des centres luminogènes du SZn(Cu). Pour les centres verts, l'hypothèse la plus simple, déjà formulée par Guntz [10] en 1930 serait celle d'un groupement complexe du cuivre tétracoordonné $(CuOCl_2)^{--}$ ; les centres bleus seraient alors supposés de même type, soit $(CuSCl_2)^{--}$. Mais, en fait, les niveaux énergétiques d'un assez grand nombre d'atomes voisins de ces groupements seraient perturbés et c'est l'ensemble de tous ces atomes en interaction qui constitue en définitive le centre luminogène.

---

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE


(1) Lenard et Seeland. — *Ann. d. Phys.*, **28** (1909), p. 476.

(2) M. Curie. — Thèse Paris 1923 et *J. de Phys.*, **5** (1924), p. 65.

(3) Tiede et Weiss. — *Ber.*, **65** (1932), p. 364 ; Schleede. — *Z. anorg. Chem.*, **48** (1935), p. 276 ; Riehl. — *Ann. d. Physik*, **25** (1937), p. 636 ; Riehl et Ortman. — *Z. physik. Chem.*, **188** (1941), p. 109 ; *Dokl. Ac. Sc. U.R.S.S.* **66** (1949), p. 613 et 841.

(4) E. Grillot. — *C. R.*, **230** (1950), p. 1159.

(5) E. Grillot. — *C. R.*, **230** (1950), p. 1280.

(6) Seitz. — Théorie moderne des solides : Masson, Paris 1949, p. 498 et 517.

(7) E. Grillot. — *C. R.*, **230** (1950), p. 543 et *Bul. Soc.* (sous presse).

(8) E. Grillot et Mme M. Grillot. — *C. R.*, **231** (1950), p. 966.

(9) Kroeger et Hellingman. — *J. electrochem. Soc.*, **93** (1948), p. 156 et **95** (1949), p. 68 ; Kroeger, Hellingman et Smit. — *Physica* (Pays-Bas), **15** (1949), p. 190 ; Kroeger et Smit, *Physica*, **16** (1950), p. 317.

(10) A. Guntz. — *Assoc. fr. Avanct Sc.*, Alger, 1930.

# VISCOSITÉ DES GAZ ET DONNÉES CRITIQUES

Par Germain-Sabatier

*Manuscrit reçu le 25-1-51*

SOMMAIRE

On montre, à l'aide de la théorie des dimensions, que le rapport $\eta V_c^{2/3}/\sqrt{MT_c}$, où $\eta$ représente la viscosité d'un gaz, $V_c$ son volume critique moléculaire, M sa masse moléculaire, $T_c$ sa température critique, doit être une fonction universelle du rapport Température abs./Temp. abs. critique. L'examen des données empruntées à la littérature témoigne d'un accord satisfaisant avec l'expérience et permet de préciser la forme de cette fonction dont une représentation graphique et une expression analytique sont indiquées.

Le calcul des propriétés des gaz à l'aide des modèles moléculaires de la théorie cinétique se heurte à deux difficultés principales : l'extrême complexité des calculs et la nécessité d'un choix précis, et par suite souvent arbitraire, du modèle moléculaire employé. L'analyse dimensionnelle est fréquemment capable d'aplanir ces difficultés bien qu'elle ne puisse remplacer un calcul détaillé et n'aboutisse qu'à une solution incomplète des problèmes posés. L'application de cette méthode à l'étude de la relation entre la viscosité d'un gaz et ses données critiques, présentée dans cette note, illustre ces considérations.

Nous admettrons qu'on peut représenter le gaz par le modèle moléculaire suivant : les molécules sont assimilées à des masses $m$ ponctuelles. Il existe entre deux molécules une énergie d'interaction, fonction de la distance qui les sépare et de deux coefficients $r$ et $s$ propres à chaque gaz. Cette hypothèse très large comprend, en particulier, le cas classique des molécules sphériques impénétrables s'attirant selon une certaine puissance de la distance. Nous appliquons à ce modèle les lois de la mécanique classique. La température s'introduit sous la forme du produit $k$T ($k$ constante de Boltzmann, T température absolue), qui a les dimensions d'une énergie, par l'intermédiaire d'une statistique, supposée identique pour tous les gaz, mais qu'il n'est pas utile de préciser.

Si, pour un tel modèle, nous pouvons définir un coefficient de viscosité $\eta$, il sera fonction de deux variables définissant l'état du système, la température et la pression par exemple, et de $m$, $r$, $s$. En nous limitant à la viscosité des gaz peu comprimés, l'expérience montre que $\eta$ est quasi indépendant de la pression, qu'il n'y a donc pas lieu de faire intervenir.

La fonction cherchée doit être homogène vis-à-vis des étalons de longueur, de temps et de masse ; on doit donc l'écrire (1) :

$$(1) \qquad \eta = m^h r^i s^j \varphi\left(\frac{kT}{m^\alpha r^\beta s^\gamma}\right)$$

$h$, $i$, $j$ sont tels que $m^h r^i s^j$ ait les dimensions d'une viscosité et $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ sont tels que $m^\alpha r^\beta s^\gamma$ ait les dimensions d'une énergie. La fonction universelle $\varphi$ ne dépend que d'une seule variable sans dimension $kT/m^\alpha r^\beta s^\gamma$.

Les données critiques ne dépendent que de $m$, $r$, $s$ ; des considérations analogues d'homogénéité nous permettent d'écrire le volume critique moléculaire $V_c$ et la température critique $T_c$ sous la forme :

$$(2) \qquad V_c = Am^\lambda r^\mu s^\nu \qquad kT_c = Bm^\alpha r^\beta s^\gamma$$

$\lambda$, $\mu$, $\nu$ sont tels que $m^\lambda r^\mu s^\nu$ ait les dimensions d'un volume ; A et B sont deux constantes universelles sans dimension.

Tirons $r$ et $s$ de (2) et portons les valeurs obtenues dans (I) ; il vient :

$$(3) \qquad \eta = m^x V_c^y (kT_c)^z \varphi'\left(\frac{kT}{kT_c}\right).$$

Les exposants $x$, $y$, $z$ sont déterminés par le fait que $m^x V^y (kT_c)^z$ doit avoir les dimensions d'une viscosité. Dans la formule finale il n'est plus utile de conserver $k$, et on peut remplaçer la masse $m$ de la molécule par la masse moléculaire M :

$$(4) \qquad \eta = \frac{\sqrt{MT_c}}{V_c^{2/3}} F\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

Pour confronter cette relation avec les données expérimentales, et déterminer la forme de la fonction F, sur laquelle l'analyse dimensionnelle ne nous apprend rien, on peut procéder comme suit : dans un graphique on porte en ordonnées le rapport $\eta V_c^{2/3}/\sqrt{MT_c}$ et en abcsisse $T/T_c$. Les points doivent se grouper sur une courbe. C'est ce qui a été fait dans la figure 1 pour quelques vapeurs et gaz facilement liquéfiables. Pour les gaz à basses températures critiques, la viscosité est connue jusqu'à des valeurs de $T/T_c$ de l'ordre de 10 ; il y correspond la figure 2. On voit

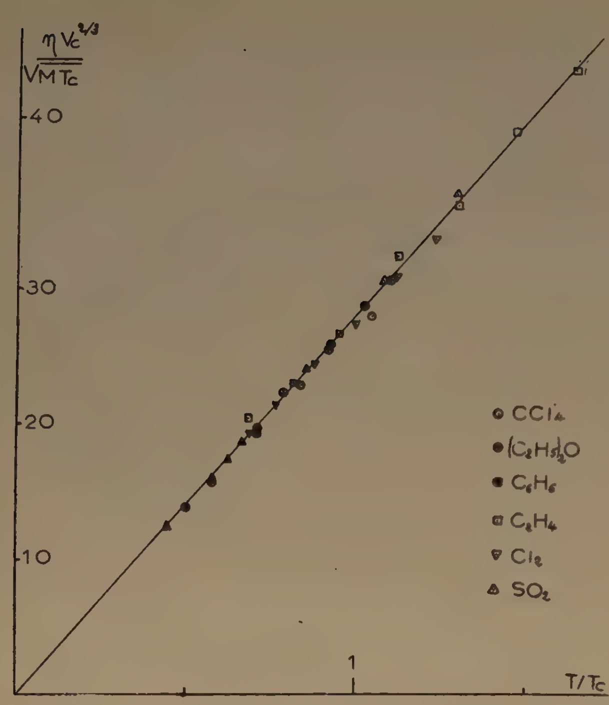



Fig. 1. — Variation du rapport $\eta\, V_c^{2/3}/\sqrt{MT_c}$ ($\eta$ en micropoises, $V_c$ en $cm^3$, M. en g. et T en degrés K) en fonction de $T/T_c$ pour quelques vapeurs et gaz facilement liquéfiables.

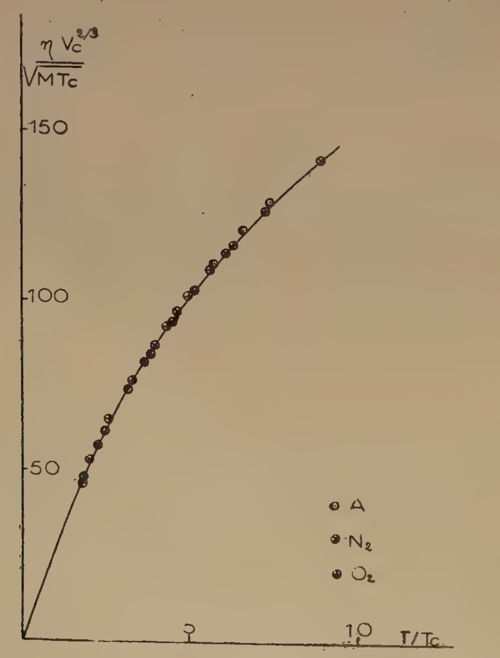



Fig. 2. — Variation du rapport $\eta\, V_c^{2/3}/\sqrt{MT_c}$ ($\eta$ en micropoises, $V_c$ en $cm^3$, M en g. et T en degrés K) en fonction de $T/T_c$ pour quelques gaz à basses températures critiques.

que dans les deux cas le groupement des points est très serré. De plus, dans la figure 1, la courbe est en réalité une droite qui présente la particularité remarquable de passer par l'origine ; de sorte que pour $T/T_c < 1{,}60$, $\eta$ est liée aux données critiques par la relation numérique simple :

$$\text{(5)} \qquad \eta_{\text{micropoises}} = 27{,}10 \cdot \frac{\sqrt{M_{gr} T_c}}{V_{c\,cm^3}^{2/3}} \cdot \frac{T}{T_c}$$

Lorsque $T/T_c$ dépasse 1,60, on voit sur la figure 2 que la viscosité croît moins vite que ne l'indique cette formule qu'on peut corriger ainsi :

$$\text{(6)} \qquad \eta = 27{,}10 \frac{\sqrt{MT_c}}{V_c^{2/3}} \cdot \frac{T/T_c}{(T/T_c - 1{,}60)\, 0{,}0952 + 1}$$

On trouvera ci-dessous les viscosités exprimées en micropoises, à 100°C, d'une série de gaz et de vapeurs et les valeurs calculées à l'aide des formules précédentes (²).

| | Exp. | Calc. | | Exp. | Calc. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_6$ | 95.0 | 94.0 | $(CH_3)_2CO$ | 93,1 | 92,0 |
| $CCl_4$ | 124,6 | 125,5 | $SO_2$ | 161,2 | 159,0 |
| Xe | 282,0 | 288,0 | $N_2$ | 208.0 | 210,0 |
| $CO_2$ | 186.1 | 185.0 | $O_2$ | 242.8 | 242.0 |
| $Cl_2$ | 167,9 | 167,5 | $H_2O$ | 125.5 | 134,0 |
| $(C_2H_5)_2O$ | 95,5 | 93,5 | $NH_3$ | 127,9 | 119,5 |
| $CH_3CO_2C_2H_5$ | 94.3 | 95,5 | $H_2$ | 103,0 | 80,5 |

Pour les fluides « normaux » l'accord est satisfaisant ; pour le fluides « associés », comme l'eau et l'ammoniac, les écarts sont plus sensibles ; enfin le calcul des viscosités de l'hydrogène, de l'hélium et du néon est tout à fait erroné. Pour ces molécules légères, il n'est plus légitime d'appliquer, aux basses températures, l'approximation classique de la mécanique quantique ; les données critiques sont alors liées à la masse de la molécule et aux constantes d'interaction moléculaire par des relations différentes de (2) : la constante de Planck s'introduit comme une grandeur supplémentaire dans l'analyse dimensionnelle du problème.

---

## BIBLIOGRAPHIE


(1) Pour la justification de ce point, on pourra consulter R. Saint-Guilhem, C. R., 12 janvier 1948 ou G. Sabatier « Remarques sur le rôle de la température en analyse dimensionnelle », *Revue Scientifique*, avril-juin, 1949.

(2) Les données numériques sont empruntées au livre de constantes publié sous la direction de C. D. Hogdmann : *Handbook of Chemistry and Physics.*

# RÉPARTITION ÉNERGÉTIQUE SPECTRALE DE PHOTOLUMINESCENCE DU SULFURE DE CADMIUM ACTIVÉ A L'ARGENT

par M. Edmond GRILLOT
Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences P. C. B. Paris
*Manuscrit reçu le 2/3/1951*

SOMMAIRE

Par photoluminescence, le sulfure de cadmium n'était considéré jusqu'à présent capable d'émission que dans le rouge lointain et l'infra-rouge. Un mode nouveau de préparation a été mis au point, grâce auquel le sulfure de cadmium activé à l'argent émet, sous excitation ultra-violette, une belle lumière rouge vif.

La répartition énergétique spectrale, déduite de l'étude spectrophotographique, montre une seule bande d'émission comprise entre 6.150 et 8.500 Å. Cette détermination, effectuée sur de nombreux échantillons a permis de préciser l'influence de la teneur en luminogène et de la température de calcination sur l'énergie totale émise et sur sa répartition. La température optima de calcination est 600° ; cependant, pour les substances calcinées entre 520 et 700°, la longueur d'onde sur laquelle le nombre maxima de quanta est émis est toujours 7.400 Å.

Depuis longtemps, le sulfure de cadmium est l'un des produits importants de la préparation des substances luminescentes. C'est en effet dès 1926 que A. Guntz (1) a montré que, dans les sulfures de zinc, la substitution progressive de ce métal par le cadmium ne supprimait pas la capacité de luminescence mais modifiait la teinte de la lumière émise, sa longueur d'onde augmentant en même temps que la teneur en cadmium. Depuis cette date, de nombreux travaux ont été effectués sur les sulfures mixtes zinc-cadmium luminescents. Ces mélanges sont couramment employés dans l'industrie, avec une teneur de sulfure de cadmium allant jusqu'à 30 %.

Il convient cependant de noter que tous les auteurs s'accordent jusqu'à présent pour considérer que le sulfure de cadmium seul n'est pas ou est très peu luminescent, en ce qui concerne la région visible du spectre. A. Guntz (2) admettait l'existence de deux variétés distinctes du sulfure de cadmium, dont une seule présenterait une luminescence rougeâtre, très faible et sans persistance, alors que E. Tiede et E. Schleede (3) avaient déjà affirmé qu'il n'était pas susceptible d'une émission luminescente visible. Plus tard, K. Kamm (4) constata que le sulfure de cadmium activé à l'argent manifestait une cathodoluminescence dans le rouge lointain et S. Rotschild (5), par spectrographie avec plaques sensibles dans l'infra-rouge a pu observer que la bande d'émission s'étendait avec une plus grande intensité, loin encore dans ce domaine. A l'appui de ses affirmations, cet auteur publie une série de spectres observés avec des sulfures mixtes zinc-cadmium, activés à l'argent, de teneurs croissantes en cadmium ; effectivement, la substance contenant 100 % de sulfure de cadmium ne fournit qu'une mince bande dans l'extrême rouge visible. En extrapolant la courbe presque rectiligne qu'il donne pour représenter la position du maximum de la bande d'émission en fonction de la composition de la substance luminescente, on obtient pour le sulfure de cadmium pur activé à l'argent un maximum de bande placé à environ 7.800 Å. De même, en accord avec K. Kamm (4) comme avec J. T. Randall (6), S. Rotschild a constaté que pour les mélanges sulfure de zinc-sulfure de cadmium activés au cuivre, à haute teneur de sulfure de cadmium, on observe pendant l'excitation une émission intense dans le rouge extrême et dans l'infra-rouge. Des résultats analogues sont décrits par N. Riehl (7).

Dans ces dernières années, l'intérêt pour les mélanges luminescents sulfure de zinc-sulfure de cadmium (voir notamment les références bibliographiques 8 à 14) s'est doublé de celui porté au sulfure de cadmium seul, principalement à la suite de la description par R. Frerichs (15) d'un dispositif permettant de préparer des monocristaux de dimensions notables de ce sel, utilisant l'action déjà préconisée par Lorenz (16) de l'hydrogène sulfuré sur la vapeur de cadmium. R. Frerichs lui-même (17) et après lui d'autres auteurs (18 à 21) ont en effet observé que ces cristaux présentent un très important effet de photoconductibilité et l'ont étudié en détail. De plus une autre application intéressante de ces monocristaux, proposée par H. Kallmann et ses collaborateurs (22) et reprise par R. Frerichs (23) et par

S. G. Zizzo et J. B. Platt [24] consiste dans leur emploi pour la construction des compteurs à scintillations sensibles à divers rayonnements corpusculaires. Bien que les différents auteurs ne précisent pas les conditions d'activation de leurs cristaux, ceux qui, comme H. Kallmann [22] ou comme D. V. Gourievitch, N. A. Tolstoi et P. P. Feofilov [20] s'arrêtent tant soit peu sur la nature de leur émission luminescente, indiquent encore qu'elle intéresse la région rouge extrême du spectre visible et qu'elle s'étend largement dans le domaine de l'infra-rouge.

Les seuls cas signalés de luminescence nettement visible du sulfure de cadmium correspondent à des observations à très basses températures ou à des préparations, soit sous haute pression, soit dans des conditions physico-chimiques très particulières du sulfure de cadmium. J. T. Randall [25] avait signalé en 1938 que de nombreux composés peu ou non luminescents à la température ordinaire, le deviennent lorsqu'on les refroidit dans l'air liquide. Ce fait avait été constaté par S. Rotschild [5] pour le sulfure de cadmium et les sulfures mixtes zinc-cadmium et il l'interprétait comme un *déplacement* de la bande d'émission vers les plus petites longueurs d'onde. Il a été confirmé récemment par G. F. J. Garlick [26] qui signale une émission verte dans ces conditions, émission qu'il compare à celle qu'avec L. Wesch il a obtenu en traitant du sulfure de cadmium pur, à une température comprise entre 900 et 1100 degrés, sous une pression de 1000 atmosphères. G. F. J. Garlick indique que ce produit donne une bande verte avec maximum à 5300 Å, *en addition* de la faible émission rouge.

Enfin, il convient de signaler que J. K. Inman, Anne M. Mraz et W. A. Weyl [27] qui considèrent que le sulfure de cadmium, soit naturel (greenockite) soit préparé ne manifeste aucune fluorescence visible, ont observé que l'addition d'oxyde de cadmium et d'un sulfure à un verre ordinaire, dans des conditions réductrices, entraîne une fluorescence qui évolue par long réchauffage entre 640° et 720° et tend vers une teinte rouge (limite inférieure 6300 Å). Ils attribuent cette fluorescence à l'apparition progressive, dans le verre maintenu au voisinage de son point de ramollissement, de liaisons chimiques entre le cadmium et le soufre. Ils ont également signalé des fluorescences fugaces, de couleurs non constantes, lors de la formation de sulfure de cadmium, soit à la surface de cristaux, soit sur des colloïdes (gélatine, stéarate d'aluminium). Il n'est cependant pas exclu de voir ici des phénomènes plus compliqués, liés aux réactions chimiques qui s'accomplissent simultanément.

**Préparation d'un sulfure de cadmium pur à belle luminescence rouge vif.** — En étendant au cadmium, comme cela avait déjà été indiqué par A. Guntz [28], la réaction des ions thiosulfurique sur les ions zinc j'ai pu mettre au point [29] un mode de préparation du sulfure de cadmium pur qui, après activation à l'argent, présente une belle photoluminescence rouge vif [30].

Les conditions dans lesquelles la mise en présence des ions thiosulfurique et zinc détermine une réaction de précipitation, la nature du précipité formé, la description des schémas de la réaction principale et des réactions secondaires ont déjà fait l'objet d'une publication [31] qui comporte également une étude cinétique et un essai d'explication du mécanisme chimique. La possibilité d'étendre la réaction de précipitation à d'autres cations et notamment au cadmium y a été mentionnée. Je me bornerai donc seulement ici à rappeler sommairement qu'elle ne peut se produire à une vitesse sensible qu'à condition d'opérer à chaud (par exemple 100° ou à l'ébullition), avec des solutions aqueuses extrêmement concentrées des deux réactifs (par exemple 128 g de $SO_4Cd$, 8/3 $H_2O$ et 250 g de $S_2O_3Na_2$, 5 $H_2O$ dissous dans 500 cm³ d'eau). Dans une première phase de la réaction, un disulfure de cadmium $S_2Cd$, jaune verdâtre, précipite. Puis, alors que le liquide devient acide et dégage du gaz sulfureux, le précipité devenu abondant vire au rouge orangé : sa teneur en soufre, quoique plus faible, reste cependant bien supérieure à celle du sulfure de cadmium ordinaire, de formule SCd.

Comme dans le cas du disulfure de zinc, le soufre excédentaire ne s'élimine que très difficilement. En atmosphère réductrice ou inerte, ce n'est qu'à une température au moins égale à 450° et au bout d'une heure que ce soufre est complètement éliminé. On obtient alors une poudre jaune d'or qui est du sulfure de cadmium de formule habituelle SCd. Il suffit d'imprégner cette substance (ou tout aussi bien le précipité rouge orangé contenant un excès de soufre) de traces d'un sel d'argent et de calciner en creuset de quartz brasqué dans du sulfure de cadmium pur, à une température supérieure à 520°, pour qu'après refroidissement le produit manifeste une belle photoluminescence rouge groseille, sans persistance.

Dans ces produits, la nécessité de l'introduction de l'argent comme luminogène est indiscutable. En son absence, la photoluminescence fait en effet com-

plètement défaut. Il en est de même d'ailleurs pour les monocristaux et les films de sulfure de cadmium. Pour ces derniers également, j'ai pu mettre au point une méthode d'activation par l'argent [32] et retrouver ainsi la même photoluminescence rouge vif qu'avec la poudre microcristalline. Par contre, le cuivre ne m'a pas donné de résultats positifs. On remarquera enfin que, contrairement à ce qui se passe pour la préparation du sulfure de zinc luminescent, l'addition d'un fondant tel que le chlorure de sodium n'est pas ici indispensable.

**Intérêt de la détermination de la répartition spectrale.** — En général, la seule désignation de la couleur de la lumière émise par une substance luminescente n'est qu'une indication sommaire. Les méthodes photométriques habituelles, à la condition que la lumière émise intéresse une région du spectre pour laquelle la sensibilité de l'œil est suffisamment grande, conviennent souvent bien. Cependant, dans le cas présent du sulfure de cadmium activé à l'argent, ces mesures ne fournissent à peine qu'un ordre de grandeur, en raison de la faible sensibilité de l'œil pour la lumière rouge et aussi des variations considérables de cette sensibilité d'un observateur à un autre. De plus, il est évidemment important ici de préciser le mieux possible les caractères de l'émission dans le domaine de l'infra-rouge.

L'indication des longueurs d'onde de la limite inférieure et de la limite supérieure de la bande d'émission apportent évidemment des indications intéressantes : certains auteurs les complètent par la longueur d'onde du maximum d'émission. Pour déterminer ce maximum, S. Rotschild [5] réalise sur une plaque photographique une série d'enregistrements du spectre d'émission de la substance excitée, soit pour des temps de pose décroissants, soit pour des teneurs décroissantes du luminogène, jusqu'à ce que cette plaque ne soit que faiblement impressionnée pour une étroite région du spectre. De telles mesures ne donnent cependant que des renseignements relatifs puisqu'en plus des qualités intrinsèques de la substance, la variation de la sensibilité de la plaque photographique en fonction de la longueur d'onde intervient notablement. D'ailleurs, le cas qui n'est pas exclu de l'existence de deux ou plusieurs bandes empiétant les unes sur les autres ne peut être décelé que difficilement par cette méthode. Seule, la détermination de la *répartition spectrale* de l'émission photoluminescente paraît capable de fournir des précisions sur les caractères de la lumière émise par le SCd (Ag) et de permettre une comparaison valable des divers échantillons préparés.

**Technique d'obtention de la répartition énergétique spectrale.** — La représentation de l'émission luminescente d'une substance par sa répartition spectrale s'est généralisée au cours des dernières années. Cependant, il m'a paru intéressant d'apporter ici quelques détails sur la technique que j'ai utilisée, étant donné notamment le domaine particulier de cette émission chevauchant sur le rouge et l'infrarouge.

Certains auteurs se contentent de dire que « la distribution spectrale a été mesurée à l'aide d'un double monochromateur et d'un photomultiplicateur » ou « photographiquement à l'aide d'un spectrographe à prisme », omettant de préciser s'ils s'en tiennent à la « réponse » de l'appareil de mesure ou s'ils en déduisent des déterminations ayant un caractère absolu. Ces dernières sont évidemment les plus souhaitables. Elles exigent de représenter des répartitions *énergétiques* spectrales, c'est-à-dire d'indiquer la quantité d'énergie émise sur chaque longueur d'onde de la bande d'émission.

F. J. Studer [33] a décrit récemment un appareil d'enregistrement automatique des courbes de répartition énergétique spectrale des matériaux luminescents, qui permet d'obtenir rapidement une courbe complète. Ne disposant pas d'un appareil aussi perfectionné, j'ai utilisé la méthode de photométrie photographique, bien moins rapide, préconisée dans le très intéressant ouvrage de M. Vacher [34] (*). Cette méthode est basée sur la comparaison, pour des longueurs d'onde échelonnées de 50 en 50 Å, des densités optiques d'une plaque impressionnée, d'une part avec la lumière émise par la substance et d'autre part par celle d'une lampe à incandescence à filament de tungstène de température de couleur connue, le flux lumineux étant progressivement atténué par passage dans des filtres non sélectifs d'opacités connues.

Un dispositif à glissière, comportant une série de rainures rectilignes parallèles qui sont remplies par les différents échantillons de poudre luminescente permet d'amener ceux-ci en position fixe devant la fente du spectrographe.

La lumière de Wood excitatrice, produite par une lampe Phillips HPW de 120 watts, type 53 H 2 S/70 est rassemblée sur cette poudre à l'aide d'un miroir sphérique de grande ouverture, après avoir traversé une solution de sulfate de cuivre ammoniacal de concentration juste suffisante pour y supprimer toute radiation rouge.

---

(*) Je remercie bien amicalement M. Michel Vacher des indications complémentaires qu'il a bien voulu me donner.

L'émission des différents échantillons de sulfure de cadmium activé à l'argent examinés se manifeste entre 6.150 et 8.500 Å. Les plaques photographiques ayant dans tout ce domaine une sensibilité convenable dans le cas d'un spectre continu sont assez rares. La figure 1, qui représente en fonction de la

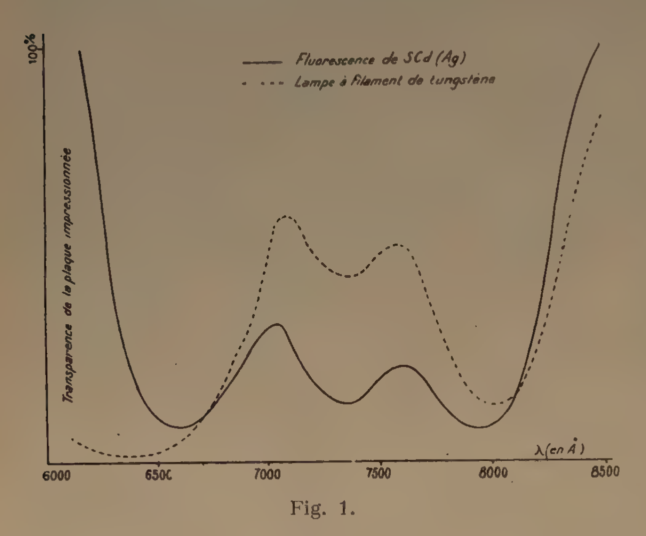



Fig. 1.

longueur d'onde la transparence (ou plus exactement sa mesure au spectrophotomètre enregistreur) de la plaque Ilford « long range spectrum », montre que la sensibilité de celle-ci est loin d'être uniforme dans la région du spectre étudiée. La courbe en trait plein représenté l'inscription obtenue pour le spectre d'un échantillon de SCd(Ag), celle en pointillés l'inscription pour le spectre de la lampe à incandescence. On voit que cette plaque admet deux minima de sensibilité, respectivement à 7.100 et 7.600 Å, avec un maximum intermédiaire à 7.350 Å. Si, avec une telle plaque, on recherchait les maxima de la bande d'émission du SCd(Ag) par la technique simple recommandée par S. Rotschild, on les trouverait respectivement à 6.600, 7.350 et 7.950 Å, ce qui, on le verra plus loin, n'a en réalité pas lieu. Cependant, avec la technique normale préconisée ci-dessus, ces plaques ont donné toute satisfaction.

*Sur la même plaque* photographique, j'ai pu recueillir, d'une part les spectres d'émission de 31 échantillons de sulfure de cadmium activé à l'argent, et d'autre part 11 spectres de lumière blanche, diffusée par un papier mat bien blanc, éclairé par une lampe dont le filament de tungstène est porté à la température de couleur de 2.571° C. Pour n'avoir pas à faire les corrections résultant de l'effet Schartzschild, un temps de pose uniforme de 7 minutes a été observé pour tous les spectres. Par superposition du spectre du néon (raies principales) et grâce à un étalonnage préalable du spectrographe dans cette région, j'ai pu assurer sur chaque spectre un très bon repérage des longueurs d'onde. Chaque spectre a fourni un enregistrement au spectrophotomètre enregistreur. La figure 1 fournit deux exemples de ces enregistrements, rectification faite de l'échelle des longueurs d'onde.

Les onze spectres de lumière blanche m'ont tout d'abord permis de tracer un réseau de courbes fournissant, pour chaque longueur d'onde particulière, la valeur de la réponse du spectrophotomètre enregistreur en fonction du flux lumineux ayant impressionné la plaque. L'éclairement de l'écran diffusant la lumière blanche a été maintenu constant de même que la largeur de la fente du spectrographe. Le premier spectre a été pris directement, c'est-à-dire avec un flux lumineux maximum $\Phi_0$. Pour les dix spectres suivants, ce flux lumineux a été réduit dans un rapport connu par interposition de gradateurs entre l'écran diffusant et la fente. Ces gradateurs étaient constitués par des plaques photographiques à grain fin, uniformément impressionnées, d'opacité non sélective (34) s'échelonnant entre 1,95 et 125 (densités optiques : 0,29 à 2,10). La mesure sur ces différents enregistrements, pour une longueur d'onde déterminée, de la réponse du spectrophotomètre a permis de construire une courbe donnant une interpolation de ces résultats (abscisses : logarithme décimal du facteur de réduction du flux lumineux ; ordonnées : distance du point correspondant de l'enregistrement à l'axe de transparence nulle). Ayant opéré ainsi pour chaque longueur d'onde s'exprimant par un multiple de 50 Å, entre 6.100 et 8.500 Å, j'ai obtenu un réseau de 49 courbes.

Si, pour une lumière monochromatique de longueur d'onde déterminée provenant soit de la lampe à filament de tungstène, soit de la substance luminescente, on obtient un noircissement identique de la plaque photographique, on pourra en conclure l'égalité des flux lumineux correspondants, les temps de pose étant les mêmes. Ainsi, si l'on mesure sur l'enregistrement d'un spectre de fluorescence la réponse du spectrophotomètre pour cette longueur d'onde, on en déduit d'après la courbe correspondante du réseau, le rapport du flux lumineux de cette radiation émis par la substance luminescente à celui de même couleur émis par l'écran blanc diffusant.

En multipliant ce rapport par le facteur bien connu (35) de l'énergie émise sur cette longueur d'onde par le corps noir à 2.571°C ($\lambda_m$ = 10.140 Å), on obtient un nombre caractéristique (à un facteur cons-

tant près) de l'émission d'énergie monochromatique de la substance luminescente. La comparaison de tous les résultats obtenus pour les 49 longueurs d'onde considérées entre les limites de la bande d'émission du SCd(Ag) m'a donné sa répartition énergétique en fonction de la longueur d'onde, d'abord en unités d'énergie usuelles puis en nombre de quanta.

Ces déterminations ont été faites dans les mêmes conditions sur les enregistrements des spectres de fluorescence des 31 échantillons de SCd(Ag). Ainsi, non seulement les répartitions énergétiques spectrales obtenues sont indépendantes des qualités de la plaque photographique (qui n'intervient ainsi que comme appareil de zéro), mais elles sont également comparables entre elles.

**Résultats.** — La courbe marquée 600° de la figure 2 représente cette répartition énergétique spectrale pour du sulfure de cadmium contenant $5.10^{-5}$ g d'argent par g, calciné à 600°. On voit que c'est sur

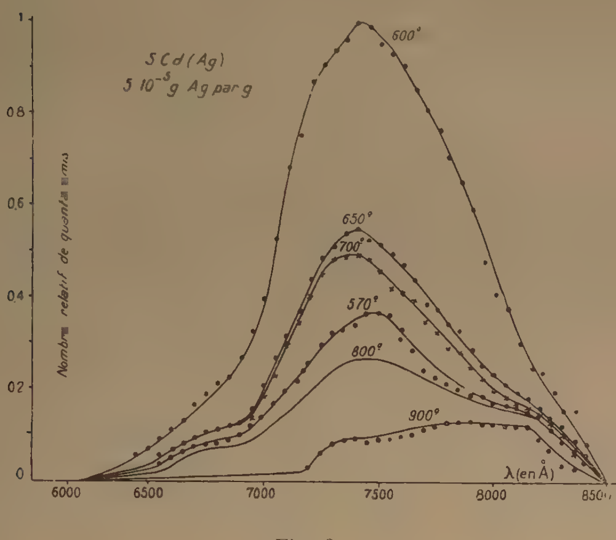



Fig. 2.

7.400 Å qu'est émis le nombre maxima de quanta. L'ordonnée correspondante a été prise égale à l'unité, non seulement pour cette courbe mais aussi pour celles des répartitions énergétiques spectrales d'émission de tous les autres échantillons. Cette même courbe est reportée en pointillés sur les figures 3 et 4.

*Influence de la température de calcination.* — Les autres courbes de la figure 2 donnent les répartitions énergétiques spectrales d'échantillons de sulfure de cadmium de même teneur en argent luminogène que la précédente mais calcinés à des températures de 570, 650, 700, 800 et 900 degrés. On constate que le maximum d'émission pour environ 7.400 Å s'observe pour tous les échantillons, sauf celui calciné à 900°, pour lequel la bande d'émission est fortement déformée et déplacée vers l'infra-rouge. Le choix de l'ordonnée, précisé ci-dessus, rend compte de l'importance rela-

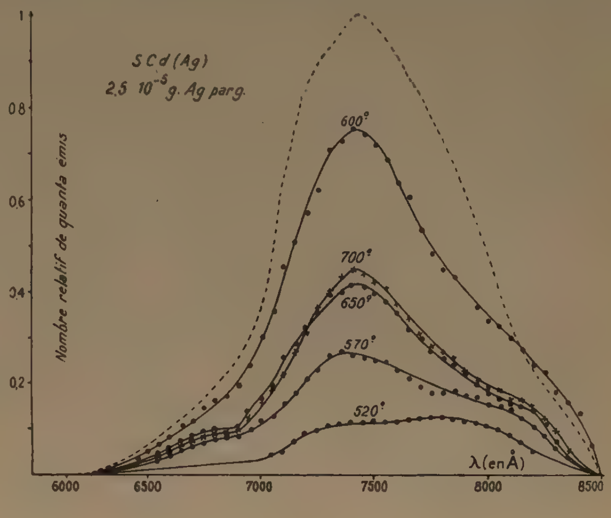



Fig. 3.

tive de l'émission pour ces différentes poudres luminescentes. L'influence de la température de calcination est particulièrement bien mise en évidence : l'optimum est 600° ± 10° : en examinant les courbes correspondant aux poudres calcinées respectivement à 570° et 650° on s'aperçoit que, dès que l'on s'écarte un peu de cet optimum, la puissance émise par photoluminescence décroît rapidement.

Le même phénomène est retrouvé pour différentes concentrations de luminogène, comme le montrent les différentes courbes des figures 3 (SCd contenant $2{,}5.10^{-5}$ g d'Ag par g) et 4 (SCd contenant $10^{-4}$ g d'Ag par g). On remarquera que la figure 3 ne comporte pas la courbe des produits calcinés à 800° et à 900° et la figure 4 celle du produit calciné à 900°. Quoique faiblement fluorescentes, ces substances n'ont produit qu'une très légère impression de la plaque photographique ce qui, dans les conditions opératoires indiquées, ne permet pas le tracé des répartitions énergétiques spectrales correspondantes (ordonnées toutes inférieures à 0,04).

Bien que certaines irrégularités dans la répartition énergétique spectrale semblent se reproduire dans plusieurs courbes successives, celles-ci ont été tracées en les négligeant. J'ai cependant tenu compte de l'une d'entre elles, correspondant à une sorte de palier de la courbe entre 6.700 et 6.900 Å, parce qu'on la retrouve dans à peu près toutes les répartitions.

*Influence de la teneur en luminogène.* — La com-

paraison des diagrammes des figures 2, 3 et 4 manifeste nettement l'influence de la teneur en luminogène du sulfure de cadmium sur sa capacité d'émission de fluorescence. Cette influence est encore plus évidente si l'on examine les répartitions énergétiques spectrales de la figure 5, se rapportant à une série

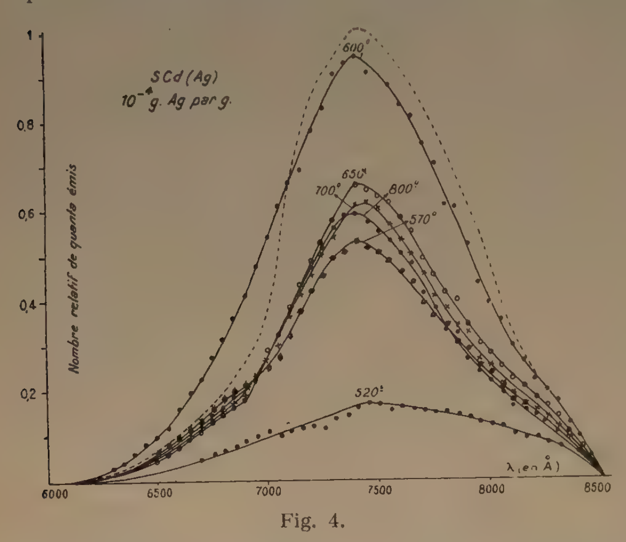



Fig. 4.

de produits tous calcinés à 600° mais contenant respectivement $2{,}5.10^{-5}$ ; $5.10^{-5}$ ; $10^{-4}$ ; $5.10^{-4}$ et $10^{-3}$ g d'argent par g de substance. On s'aperçoit que le maximum du nombre de quanta émis sur 7.400 Å est le fait de la poudre contenant $5.10^{-5}$ g de luminogène par g, maximum dont l'ordonnée a été prise pour unité dans tous les diagrammes, comme il est dit ci-dessus. On voit aussi que l'émission diminue fortement d'intensité pour les fortes teneurs d'argent. Cependant, il apparaît que les répartitions énergétiques spectrales diffèrent notablement lorsque la concentration du luminogène augmente : le produit contenant $10^{-4}$ g d'Ag par g, bien que n'émettant sur 7.400 Å que 93 % de celui en contenant la moitié en émet par contre beaucoup plus au-dessous de 7.100 Å, c'est-à-dire dans la région visible du spectre.

*Influence d'une addition fusible.* — Des échantillons de sulfure de cadmium, mélangés à 3 % de chlorure de sodium, ont été additionnés de la même quantité de luminogène et calcinés à la même température que certains produits ayant fourni l'une des courbes ci-dessus. La répartition énergétique spectrale obtenue ne présente pas pour chacun d'eux de différence appréciable avec celle du produit correspondant sans addition fusible. Il semble donc que celle-ci soit sans action, ce qui signifierait que les centres luminogènes seraient ici d'une autre nature que ceux du sulfure de zinc activé à l'argent, pour lequel l'addition fusible, ou tout au moins la présence d'halogène dans les centres luminogènes a été démontrée nécessaire par F. A. Kroeger et J. E. Hellingman [36].

*Visibilité et brillances relatives.* — La différence citée ci-dessus de répartition spectrale des SCd(Ag) $5.10^{-4}$ et $10^{-5}$ calcinés à 600° nous amène à poser la question plus générale de définir la visibilité de ces substances luminescentes dans le domaine visible du spectre, afin de pouvoir les comparer. Si on fait le produit P de la quantité (relative) d'énergie E émise sur chacune des longueurs d'onde de la bande d'émission d'une substance par le facteur de visibilité $v$ de cette lumière monochromatique observée par l'œil moyen (mesuré par Gibson et Tyndall [37]) avec des radiations d'égale énergie), on obtient une valeur que l'on peut considérer représenter l'influence sur l'œil moyen de cette radiation émise par cette substance. La courbe I de la figure 6 représente les différentes valeurs calculées de ce produit P pour le SCd (Ag : $5.10^{-5}$) calciné à 600° ; la courbe 3 (pointillés) rapporte sur le même diagramme la répartition énergétique spectrale, exprimée en nombre de quanta et la courbe 2 (trait plein) cette même répartition exprimée en unités ordinaires de cette substance. L'ordonnée de la courbe I est en fait réduite pour que son maximum soit égal à l'unité. On voit que les radiations qui impressionnent fortement l'œil moyen ont des longueurs d'onde comprises entre 6.350 et 6.950 Å c'est-à-dire appartiennent à une partie de la bande d'émission qui ne correspond qu'à une faible fraction de l'énergie totale émise.

Il peut être admis que l'œil réalise la somme des impressions qui lui sont apportées par les différentes radiations émises et que par conséquent la surface comprise entre la courbe et l'axe des abscisses est une grandeur susceptible de caractériser la brillance de la substance, telle que la voit l'œil moyen.

En construisant cette courbe de visibilité pour chacune des substances dont la répartition énergétique spectrale a été déterminée, on constate que l'allure générale en est analogue et que la longueur d'onde abscisse du maximum ne subit pas de grandes modifications. Par exemple pour toute la série des SCd (Ag : $5.10^{-5}$) dont la répartition énergétique spectrale est donnée dans la figure 2, ce maximum se déplace entre 6.450 et 6.650 Å. En première approximation, on peut donc estimer que la couleur de fluorescence de ces substances est sensiblement la même. Dès lors, en prenant une échelle commune de l'axe des ordonnées pour toutes ces courbes et en mesurant les surfaces qu'elles limitent, on peut en déduire la

*brillance* relative de ces différentes substances fluorescentes, vues par l'œil moyen.

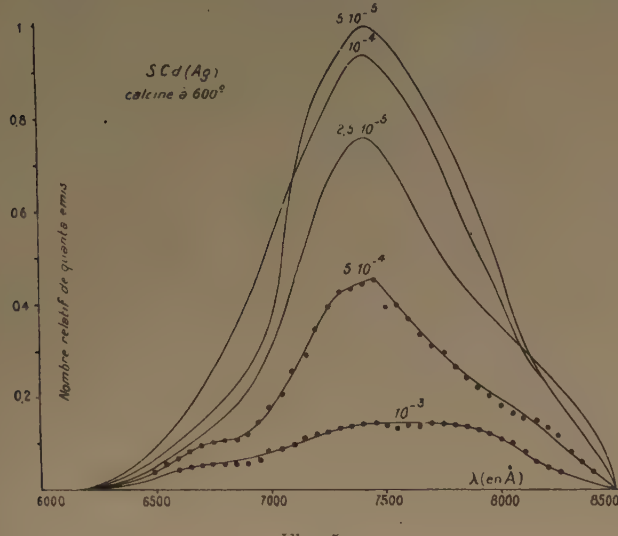



Fig. 5.

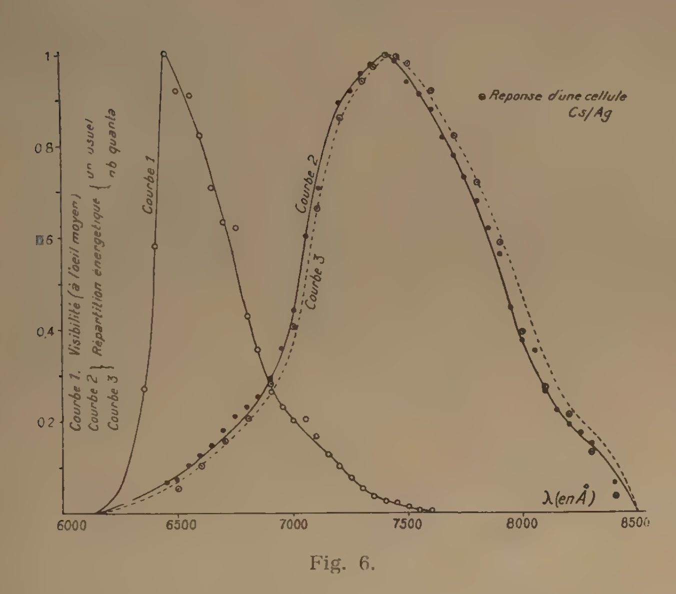



Fig. 6.

La figure 7 représente le résultat que l'on obtient alors, en portant cette brillance calculée en ordonnées, les abscisses indiquant la température de calcination, pour les trois séries principales de substances contenant respectivement $2{,}5.10^{-5}$, $5.10^{-5}$ et $10^{-4}$ g de luminogène par g. Il est remarquable que chacune de ces courbes présente la même allure générale que celle déjà publiée [30] correspondant à des mesures que j'avais faites au brillancemètre. Par contre, elles sont décalées les unes par rapport aux autres, notamment pour leur maxima, ce qui ne m'était pas autant apparu, probablement en raison de l'imprécision de la mesure due à une variation générale de la couleur, d'une série à l'autre.

*Examen à la cellule photoélectrique.* — Les cellules photoélectriques telles que celles au césium sur oxyde d'argent, qui peuvent être employées dans le rouge et l'infra-rouge proche ont, pour un flux lumineux d'égale énergie, une sensibilité spectrale qui subit dans ces régions des fluctuations beaucoup moins importantes que celles de l'œil.

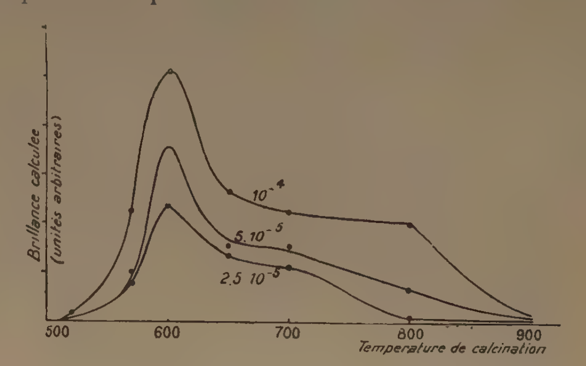



Fig. 7.

Le produit P' de la valeur de cette sensibilité $\sigma$ pour une radiation de longueur d'onde déterminée, donnée par une « cellule moyenne » de ce type par la fraction E d'énergie émise sur cette longueur d'onde par la substance, qui indique la « réponse » de cet appareil pour celle-ci, a été calculée pour le SCd(Ag : $5.10^{-5}$) calciné à 600° : les résultats sont indiqués sur le diagramme de la figure 6 par un point entouré d'un cercle ; on n'a pas tracé la courbe correspondante sur la figure. Comme plusieurs fois précédemment, l'unité de l'axe des ordonnées a été prise égale à la valeur maxima de ce produit P'. Cette représentation met bien en valeur tout l'intérêt qu'il peut y avoir d'examiner la fluorescence des différents SCd(Ag) avec de telles cellules photoélectriques.

**Conclusions.** — Comme on l'a vu au début, la littérature ne fournit pas de précision sur la photoluminescence du sulfure de cadmium activé à l'argent, ni sur le mode de préparation des échantillons examinés. Quand ils ne la nient pas en ce qui concerne la région visible du spectre, les auteurs indiquent seulement qu'elle est faible et intéresse uniquement le rouge extrême. Il n'est donc pas possible de fournir les raisons exactes des différences entre leurs observations et celles décrites dans ce mémoire, mais seulement d'avancer à ce sujet des hypothèses.

Les concentrations de luminogène employées ici sont de l'ordre de grandeur de celles généralement

utilisées pour la préparation des différentes substances luminescentes. Par contre, on a coutume d'opérer les calcinations plutôt vers 1.000 ou 1.200° que vers 600°. Comme les produits calcinés à haute température se sont montrés être de fluorescence faible, répartie beaucoup plus vers le rouge extrême que ceux calcinés à 600°, il faut peut-être voir là une des raisons de ces différences.

Le nouveau mode de préparation que j'ai mis au point est probablement une autre raison déterminante, d'abord parce que par cette méthode on obtient beaucoup plus aisément un produit pur mais surtout par le fait que la réaction des ions cadmium sur les ions thiosulfurique fait précipiter le composé sulfuré, à l'exclusion de toute trace d'oxyde. Le départ de l'excès de soufre lors de la calcination produit de plus un milieu réducteur. Pour le sulfure de zinc activé au cuivre, préparé de la même façon, la bande verte habituelle de photoluminescence est remplacée par une bande bleu-violette lorsqu'on empêche l'oxydation du luminogène pendant la calcination et le refroidissement ([38]). Il n'est pas impossible qu'un déplacement analogue vers les petites longueurs d'onde ait lieu pour le sulfure de cadmium activé à l'argent.

---

## BIBLIOGRAPHIE


(1) A. Guntz. — *Annales de Chimie*, **5** (1926), p. 363-420.
(2) *Idem*, p. 375.
(3) E. Tiede et E. Schleede. — *Berichte*, **53** (1920), p. 1721.
(4) K. Kamm. — *Ann. d. Physik*, **30** (1937), p. 338 et 352.
(5) S. Rotschild. — *Z. f. Physik*, **108** (1938), p. 24-39.
(6) J. T. Randall. — *J. Royal Soc.*, **85** (1937), p. 353.
(7) N. Riehl. — *Phys. und techn. Anwendung d. Luminesc.*, Berlin, 1941, p. 28.
(8) S. T. Henderson. — *Proc. Roy. Soc., Ser.* A, **172** (1939), p. 323-38.
(9) F. A. Kroeger. — *Physica* (Pays-Bas), **7** (1940), p. 92-100.
(10) G. Destriau. — *Comptes Rendus*, **217** (1943), p. 571-2.
(11) A. Becker et F. Becker. — *Ann. d. Phys.*, **43** (1943), p. 598-606.
(12) A. L. Smith. — *J. electrochem. Soc.*, U. S. A., **93** (1948), p. 324-33.
(13) A. A. Bundel et A. I. Russanova. — *Izvestia Acad. Sc.*, U. R. S. S. (ser. phys.), **13** (1949), p. 173-87.
(14) A. F. Daly. — *Proc. Roy. Soc.* (ser. A), **196** (1949), p. 554-62.
(15) R. Frerichs. — *Naturwissenschaften*, **33** (1946), p. 257-88 et *Phys. Rev.*, **72** (1947), p. 594-601.
(16) Lorenz. — *Berichte*, **24** (1891), p. 1509.
(17) R. Frerichs. — *Research* (G. B.), **1** (1948), p. 208-11 et *J. opt. Soc. Am.*, **39** (1949), p. 1053.
(18) J. Fassbender. — *Naturwissenschaften*, 1947, p. 212-3.
(19) W. Veith. — *Comptes Rendus*, **230** (1950), p. 947.
(20) D. V. Gourievitch, N. A. Tolstoi et P. P. Feofilov. — *Dokl. Acad. Sciences*, U. R. S. S., **71** (1950), 29-32.
(21) Lee Gildart et A. W. Ewald. — *Bul. am. phys. Soc.*, **25** (1950), p. 14.
(22) H. Kallmann, seul ou avec I. Broser et R. Warminsky. — *Ann. d. Phys.*, **4** (1948), 61-8 et 69-84 ; *Nature*, **163** (1949), p. 20 ; *Research* (G. B.), **2** (1949), p. 62-8 et 87-9 ; *Phys. Rev.*, **75** (1949), p. 623-6.
(23) R. Frerichs. — *J. opt. Soc. Am.*, **40** (1950), p. 219-22.
(24) S. G. Zizzo et J. B. Platt. — *Phys. Rev.*, **76** (1949), p. 704-5.
(25) J. T. Randall. — *Nature*, **142** (1938), p. 113-4 ; *Trans. Far. Soc.*, **35** (1938), p. 2.
(26) G. F. J. Garlick. — Preparation and charact. of solid luminescent materials : Symposium held at the Cornel University New York, 1948, p. 188-9.
(27) J. K. Inman, A. M. Mraz et W. A. Weyl. — Même référence que 26, p. 182-8.
(28) A. Guntz. — *Comptes Rendus*, **226** (1948), p. 80-2 et 1280-2.
(29) E. Grillot. — *Comptes Rendus*, **230** (1950), p. 543-5.
(30) E. Grillot. — *Comptes Rendus*, **230** (1950), p. 1159-61.
(31) E. Grillot. — *Bul. Soc.*, 1951, p. 39-45.
(32) E. Grillot. — *Comptes Rendus*, **230** (1950), p. 1280-2.
(33) F. J. Studer. — *J. Opt. Soc. Am.*, **38** (1948), p. 467-70.
(34) M. Vacher. — Techniques physiques de microanalyse biochimique. C. N. R. S., Paris, 1949, p. 103-112.
(35) C. Fabry. — Introduction générale à la photométrie. Édition de la *Revue d'optique*, Paris, 1927.
(36) F. A. Kroeger et J. E. Hellingman. — *J. electrochem. Soc.*, U. S. A., **93** (1948), p. 161.
(37) Gibson et Tyndall. — *Bur. Stand.*, **19** (1923), p. 131. Valeurs adoptées par la Commission internationale de l'éclairage : Genève, 1924.
(38) E. Grillot et Mme M. Bancie-Grillot. — *Comptes Rendus*, **231** (1950), p. 966-8.

# STÉRÉOCHIMIE DE QUELQUES SULFURES AROMATIQUES ÉTUDE DU DEGRÉ DE RIGIDITÉ TORSIONNELLE DES LIAISONS $C_{ar}$—S

Par Henri LUMBROSO et Ch. MARSCHALK
Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne et Service scientifique S. A. Francolor, Villers-Saint-Paul.
*Manuscrit reçu le* 3-1-51

SOMMAIRE

Les moments électriques des corps suivants ont été déterminés en solution benzénique à 20° : I : α thionaphtol : μ = 1,17 D. ; II : α (méthylthio) naphtalène : μ = 1,27 D. ; III : méthylthio 1-bromo 4-naphtalène : μ = 1,68 D. ; IV : naphtylène-disulfure 1,8 : μ = 1,49 D. ; V : di(méthylthio) 1,4 naphtalène : μ = 1,93 D. ; VI : di(méthylthio) 1,5 naphtalène : μ = 1,29 D. ; VII : dithio-1,8 naphtalène : μ = 1,69 D. ; VIII : di(méthylthio) 1,8 naphtalène : μ = 1,80 D. ; IX : α bromonaphtalène : μ = 1,58 D.

A partir du moment de II et des moments des groupements Ph—S et $CH_3$—S (resp. : 1,3 D. et 1,2 D.) on déduit l'angle $\omega_S$ du soufre dans les thioéthers : $\omega_S$ = 120°. Le moment de II fait avec l'axe *pp'* du cycle substitué un angle de 71°.

Le faible moment de IV est interprété suivant les hypothèses *a*) d'un moment atomique d'hybridation sur les soufres *b*) d'un grand moment de résonance proprement dit.

Les moments de V et VI révèlent tous deux une très faible rigidité torsionnelle des liaisons $C_{ar}$—S, le degré de rigidité étant un peu différent suivant le cas : ainsi le moment de V est à peine inférieur à celui calculé sur la base de librations torsionnelles des liaisons S—$CH_3$, autour des axes C—S, d'une amplitude de 120°. Par contre le moment de VI, comparé au moment calculé sur des bases semblables, montre que la liaison π du soufre avec le cycle est sensiblement plus grande dans ce dérivé que dans le dérivé V.

Le moment de VII paraît en bon accord avec celui calculé pour une configuration moléculaire dans laquelle les liaisons $C_{ar}$—S seraient éjectées de 40° environ de part et d'autre du plan du cycle, les liaisons $SCH_3$ effectuant des quasi rotations libres. On émet l'hypothèse d'une réduction du taux de conjugaison d'un substituant X axial par rapport à un cycle, consécutive à une éjection permanente de la liaison $C_{ar}$—X hors du plan du cycle.

On compare enfin les rigidités torsionnelles des liaisons $C_{ar}$—O et $C_{ar}$—S dans les éthers et thio-éthers aromatiques.

---

Nous avons déterminé les moments électriques des corps suivants (*) : (I) : α thionaphtol : μ = 1,17 D. ; (II) : α (méthylthio)naphtalène : μ = 1,27 D. ; (III) : méthylthio, 1-bromo, 4-naphtalène : μ = 1,68 D. ; (IV) : naphtylène-disulfure 1,8 : μ = 1,49 D. ; (V) : di(méthylthio) 1,4 naphtalène : α = 1,93 D. ; (VI) : di(méthylthio) 1,5-naphtalène : μ = 1,29 D. ; (VII) dithio, 1,8 naphtalène : μ = 1,69 D. ; (VIII) : di(méthylthio) 1,8 naphtalène : μ = 1,80 D. ; (IX) : α-bromonaphtalène : μ = 1,58 D. ; ces mesures nous ont permis d'étudier les points suivants :

*a*) Coplanéité et stabilisation dans le plan du cycle des liaisons S—$CH_3$ dans les corps (II), (III), (V) et (VI).

*b*) Grandeur de la liaison π du soufre avec les électrons $p_z$ du cycle naphtalénique et degré de rigidité torsionnelle des liaisons $C_{ar}$—S.

*c*) Éventualité d'une éjection permanente hors du plan des liaisons $C_{ar}$—S dans les molécules (VII) et (VIII).

Ce mémoire complète certains résultats antérieurs [1] et confirme le point de vue de l'un de nous concernant la rigidité torsionnelle des liaisons affectées par la résonance [1].

Avant d'aborder les problèmes *a, b, c,* nous interpréterons les moments de l'α-thionaphtol (I) et de l'α-(méthylthio)naphtalène (II), puis nous déterminerons l'angle $\omega_S$ des liaisons issues du soufre dans (II) ainsi que l'angle θ du moment de (II) avec l'axe *pp'* du cycle benzénique substitué ; enfin nous étudierons d'après les données antérieures la liaison π du soufre avec le cycle aromatique.

**1. Interprétations des moments de (I) et (II).** — Le moment de l'α-thionaphtol (μ = 1,17 D.) paraît sensiblement inférieur à celui du thiophénol (μ = 1,33 D.) [2]. Bien que l'écart soit sensible nous réserverons pourtant nos conclusions concernant une éventuelle différence entre les moments π (v. fig. 1, p. 124) de ces deux molécules en raison de l'association possible des mercaptans, même en solution benzénique très diluée [3]. Nous nous proposons de reprendre la mesure du moment du thiophénol afin de statuer définitivement.

Le moment de l'α-(méthylthio)naphtalène (II) est le même que celui du thioanisol (A) [4]. Les moments σ dans A et dans (II) étant les mêmes, ce résultat indiquerait une identité dans les moments π. Ceci paraît contraire au calcul théorique (méthode L. C. A. O.) de B. Pullman [5] qui prévoit un accroissement du taux de conjugaison spécifique d'un substituant polaire avec un cycle avec l'indice de valence libre (défini selon Coulson) du carbone

(*) Tous les moments donnés dans ce mémoire sont exprimés en unités Debye.

substitué. En réalité la faible diminution prévue pour le moment quand on passe de la série benzénique à la série naphtalènique (en position $\alpha$) pourrait être compensée par le petit moment induit par $\mu_{PhSCH_3}$ dans le cycle non substitué (dans II). De toutes manières l'effet attendu serait très faible (cf. paragraphe 4).

Pour la même raison le moment de l'$\alpha$-bromonaphtalène est légèrement supérieur à celui du bromobenzène ($\mu = 1{,}52$ D.).

On remarquera que, de façon analogue à ce qui se passe pour les dérivés du S (I) et (II), les moments du phénol et de l'$\alpha$-naphtol (resp. : $\mu = 1{,}5$-$1{,}6$ D, $\mu = 1{,}40$ D) (6) (7) sont différents tandis que ceux de l'anisol et de l'$\alpha$-méthoxynaphtalène sont égaux (8).

Fig. 1

La participation des schémas A l'emporte sur celle des schémas B ; l'électronégativité P du carbone aromatique étant un peu supérieure à celle du soufre (sens du moment de résonance : de S vers le cycle (31), cf. aussi PAULING (36). La liaison $\pi$ de S avec le cycle résulte de la contribution des schémas A, la liaison résultant de celle des schémas B est d'un type spécial. On désignera néanmoins ici, pour simplifier, sous le terme de liaison $\pi$ la liaison totale de S avec le cycle.

**2. Détermination de l'angle $\omega_S$ du soufre dans le thioanisol et, par suite, dans les thioéthers étudiés.** — La connaissance de $\omega_S$ est nécessaire pour préciser, en cas de configuration plane, l'encombrement stérique apporté par l'H fixé sur le carbone $\beta$ sur le méthyle de la liaison S—$CH_3$ (cf. fig. 2 et 6).

Fig. 2

L'angle $\widehat{C—S—CH_3}$ du thioanisol n'a pas encore fait l'objet de déterminations directes (9). La théorie des valences dirigées de PAULING (10) prévoit un angle du soufre de 90°, angle effectivement observé dans $SH_2$ (11) où la répulsion stérique des liaisons S—H est faible et dans le thiophène (12) (tension du cycle). Par contre, les angles $\mu_s$ dépassent largement 90° dans les dérivés sulfurés aliphatiques : $Me_2S$, EtSH, $Et_2S$, Me—S—S—Me et sont respectivement de 107°, 113°, 112°, 107° ; cf. : (13), (14), (14), (15), nombres voisins de l'angle des liaisons S—S dans la molécule $S_8$ (16), (17).

On retrouve des angles $\omega_s$ de cet ordre dans les sulfures aromatiques : c'est ainsi que l'angle $\omega_s$ dans le sulfure de phényle $Ph_2S$ est suivant les auteurs (*) de :

| | | |
|---|---|---|
| 118° ± 8°, | SUTTON et coll. (18) | |
| 118° | MAC-ALPINE et C. P. SMYTH (19) | Détermination par les moments électriques |
| 113° ± 3°, | L. E. SUTTON et G. C. HAMPSON (20) | |
| 112° | C. P. SMYTH (21) | |
| 106° ± 4°, | N. J. LEONARD et L. E. SUTTON (22) | |
| 109°30′ ± 30′, | TOUSSAINT (23) | Détermination par les rayons X |

Nous retiendrons cette dernière détermination.

Nous pouvons calculer l'angle du S dans le thioanisol à partir du moment de Ph—S—$CH_3$ et des moments des groupements Ph—S et $CH_3$—S.

Le moment du groupement Ph — S est immédiatement déduit du moment du sulfure de diphényle $Ph^2S$ (**) : 1,47 D. (4), 1,50 D. (18). On trouve, en prenant $\omega_S = 110°$ (23) : $\mu = 1{,}31$ D. De même le moment de $CH_3$—S est obtenu à partir de celui de $(CH_3)^2$ S $= 1{,}40$ D. ($\omega_S = 110°$ (13)). On trouve $\mu CH_3S = 1{,}22$ D. Ces valeurs établies à partir d'angles du soufre connus avec précision (rayons X et diffraction électronique) sont beaucoup plus sûres que les déterminations précédentes basées sur des angles calculés à partir de moments électriques (cf. 21, 24, 25, 26,).

L'équation :

$$\mu^2_{PhSCH_3} = \mu^2_{PhS}\mu + \mu^2_{CH_3-S} + 2\mu_{Ph-S} \cdot \mu_{CH_3-S} \cos \omega_S.$$

donne $\widehat{C_{ar} — S — CH_3} = \omega_S = 120°$.

La méthode développée ici suppose essentiellement que les moments $\sigma$ des liaisons $CH_3S$ dans $(CH_3)_2S$ et Ph — S — $CH_3$ soient les mêmes et ce, en dépit

(*) On écarte ici les déterminations antérieures à 1934 (pour la bibl. cf. S. GLASSTONE et G. M. BENNETT, *J. Chem. Soc.*, 1934, 128). Le moment du Thianthrène indique $\omega_S < 120°$. (S. GLASSTONE, *loc. cité*).

(**) On a négligé le moment induit par un dipôle sur l'autre et inversement. On obtient une valeur meilleure de $\mu_{CH_3-S}$ à partir de $\mu_{Et_2S} = 1{,}61$ D. : $\mu_{CH_3-S} = 1{,}4$ D. Pour cette valeur : $\omega_S = 125°$, $\theta = 70°$.

d'une différence possible entre les électronégativités du soufre dans ces deux types de molécules (la charge $\delta^+$ acquise par le soufre de $PhSCH_3$ par suite de la résonance de S avec le cycle pourrait en effet accroître son électronégativité). L'effet serait ici négligeable (cf. paragraphe 4). On a admis également que $\mu_{Ph-S}$ est le même dans $Ph_2S$ et $PhSCH_3$.

**3. Détermination de l'angle θ du moment de $PhSCH_3$ avec l'axe pp′ du cycle substitué (axe $\overleftrightarrow{C_4C_1}$ (fig. 2)).** — Cet angle est déterminé aisément à partir des moments de l'α-(méthylthio)naphtalène (II), du méthylthio-1-bromo-4-naphtalène (III) et de l'α-bromonaphtalène (IX). On a, en négligeant le petit angle de l'ordre de 7-8° que ferait le moment de l'α-bromonaphtalène avec l'axe *pp′* du cycle substitué ([24]), l'équation :

$$\overline{1{,}68}^2 = \overline{1{,}27}^2 + \overline{1{,}58}^2 - 2 \cdot 1{,}27 \cdot 1{,}58 \cos \theta\,;$$

d'où $\theta = 71°18'$. Ce traitement est légitime, car les substituants $S - CH_3$ et Br, étant tous deux répulsifs, ne peuvent se conjuguer entre eux. D'autre part, un moment d'interaction entre les substituants Br et $SCH_3$ du type décrit par Bennett ([28]) est ici à exclure ; on sait en effet que, pour un substituant donné X, ici Br, le moment d'interaction $\delta\mu$ entre X et Y (tous deux répulsifs) dans le composé *p*X — Ph — Y décroît avec la grandeur du moment mésomère (moment π) de Ph — Y ([26]). Or le moment d'interaction $\delta\mu$ étant déjà sensiblement nul dans le *p* bromophénol ([29]) le sera *a fortiori* (*) dans le cas des *p* bromo-thio-anisol et du méthylthio-1, bromo-4, naphtalène. D'autre part la correction obtenue en tenant compte du moment induit par $\mu_{\sigma Ph-S}$ sur Br et de celui induit par $\mu_{\sigma Ph-Br}$ sur S est minime. $\theta_{corr.} = 68\text{-}9°$.

**4. Grandeur de la liaison π du soufre avec le cycle aromatique.** — On ne possède que très peu de données quantitatives sûres (**) permettant l'estimation de la grandeur de la liaison π du soufre avec le cycle aromatique :

1° Le substituant $SCH_3$ oriente en ortho-para la substitution dans le cycle benzénique (rapport des isomères substitués : $p/o = 16$ ([30])).

2° La comparaison des moments de $Ph_2S$ (*a*) et de $Et_2S$ (*b*) indique un moment π de 0,14 D. dans (*a*) ([31]). Suivant la direction de chaque liaison Ph — S on a donc un moment π de $0{,}14/2 \times \cos 55° = 0{,}1$ D. En fait cette valeur est supérieure à la réalité car l'écart entre les moments de *a* et *b* est dû également, en partie, à l'inégalité des moments σ des liaisons C — S dans *a* et *b* par suite de la différence d'électronégativité entre un $C(sp_2)$ et un $C(sp_3)$ ([32]). Le sens de l'inégalité est : $\mu_\sigma C_{ar} - S < \mu_\sigma C_{al} - S$. Cet effet serait pourtant diminué par la différence possible entre les électronégativités du soufre dans *a* et *b* (voir plus haut).

3° Le thiophénol est sensiblement plus acide que le phénol ([33]) ; sa constante de dissociation K est approximativement $10^4$ fois celle de PhOH, mais la résonance de S avec le cycle ne paraît pas être la seule cause de l'acidité du thiophénol car les mercaptans aliphatiques, contrairement aux alcools, sont également acides. De plus K est multipliée par $10^6$ quand on passe des alcools aliphatiques au phénol et par 19 seulement lorsque l'on passe de $CH_3SH$ (ou de $SH_2$) à PhSH.

On sait d'autre part que l'effet inductif du carbone aromatique influe également sur l'acidité ([1]) ; tous ces faits sont donc en faveur d'une faible résonance du soufre avec le cycle ; la contribution des schémas à décet étant, par ailleurs, certainement peu importante.

4° Le spectre ultraviolet indique une interaction sensible entre le soufre et le cycle ([34]).

5° La distance interatomique C — S dans $Ph_2S$ est de $1{,}75 \pm 0{,}03$ Å ([23]) un peu inférieure donc à la distance $C_{al} - S = 1{,}81$ Å ; ce qui indique, en supposant naturellement que la seule cause de raccourcissement des liaisons soit la résonance de S avec le cycle (*), un caractère de double liaison de 12 % ([23]).

6° L'angle $\omega_S$ est pratiquement le même en série aromatique et en série aliphatique (cf. p. 124) ce qui est en faveur d'une très faible conjugaison de S avec le cycle ([22]).

Il semble difficile de relier simplement le moment π et l'acidité du thiophénol à l'indice de liaison de C — S et à l'énergie de conjugaison du soufre avec le cycle en raison de la contribution probable des schémas B.

On conclut donc de cet examen des propriétés des sulfures aromatiques à une liaison π très faible de S avec les cycles aromatiques. Dans les hétérocycles soufrés par contre, la conjugaison du soufre paraît importante (énergie de résonance du thiophène

(*) Cf. paragraphes 4 et 7.

(**) En particulier on ne connaît pas l'énergie de résonance de $PhSCH_3$.

(*) On sait que l'état d'hybridation du carbone a également un rôle ([32]) : ainsi les liaisons C — H sont en dépit de l'absence de toute résonance de 1,09 Å dans $CH_4$, de 1,087 Å dans $C_2H_4$ et de 1,057 Å dans $C_2H_2$.

31 Kcal/mol.). Nous donnerons plus loin d'autres arguments en faveur d'une faible liaison $\pi$.

**5. Configuration géométrique et structure électronique du naphtylène disulfure 1,8 (IV)** (fig. 3). — Le moment de (IV) est anormalement faible : $\mu = 1,49$ D.

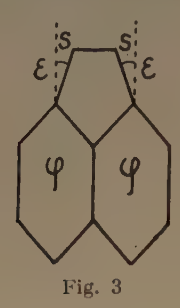



Fig. 3

En supposant une liaison S — S de longueur normale (2 × 1,04 Å) l'angle $\varepsilon$ est de 6° et le moment calculé (*) à partir des moments $\mu_{PhS} = 1,31$ D serait 2,58 D. Clar et Marschalk ([35]) ont donné des arguments en faveur d'une réduction considérable de la longueur de la liaison S — S qui serait seulement de 1,98 Å (**). Pour cette nouvelle configuration, le moment calculé comme précédemment serait de 2,55 D (***). L'hypothèse de Clar et Marschalk, sans être confirmée par le moment, n'en est pas pour autant exclue ; il faut donc chercher une autre explication : on peut émettre plusieurs hypothèses : 1° la conjugaison des doublets 3 $p_2$ non partagés des atomes de soufre avec le cycle serait beaucoup plus importante dans le naphtylène-disulfure 1,8 que dans les autres thioéthers étudiés ; autrement dit les schémas A (cf. fig. 4) participeraient de façon notable à la structure électronique de l'état fondamental et par suite $\mu_{Ph-S}$ serait $\ll$ 1,3 D. La contribution des schémas B tendrait par contre à accroître le moment tandis que les schémas C et D n'auraient pas d'influence (cf. fig. 4-1 et 4-2). Le moment de résonance relativement grand de ce composé serait dû : *a*) A la rigidité de l'édifice moléculaire plan qui permet la résonance max. des S avec le cycle, ce qui n'est pas le cas pour les autres sulfures aromatiques étudiés (*) (cf. plus loin). En effet la flexibilité thermique tend à réduire la conjugaison d'un système mésomère (cf. 1, p. 815).

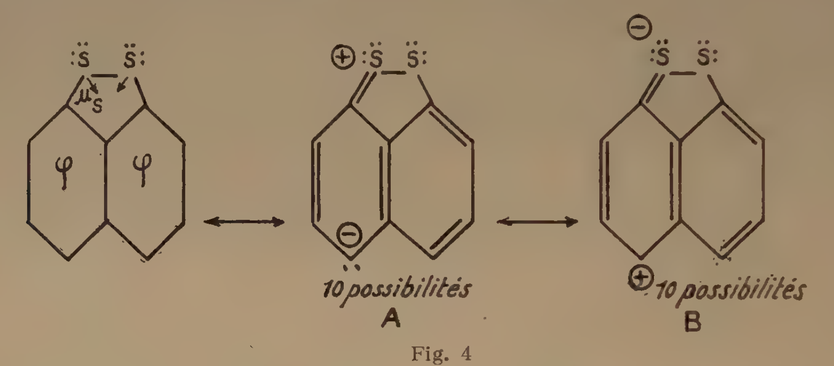



Fig. 4

*b*) Au fait même de la cyclisation S — S : à ce point de vue notons d'une part la grande stabilité des hétérocycles soufrés (ex. thiophène) ; d'autre part le fait que dans un dérivé voisin non cyclisé, le disulfure de phényle Ph — S — S — Ph, la résonance du soufre avec le cycle paraît normale (cf. par. 4) ; en effet dans ce composé la distance interatomique C — S est de 1,80 Å ([23]) et celle de S — S de 2,15 Å. Le moment de Ph — S — S — Ph : $\mu_{exp} = 1,81$ D. se retrouve à partir du moment du groupement $\mu_{PhS}$ *habituel* (1,3 D.) en adoptant une configuration moléculaire tout à fait plausible ([37]).

---

(*) L'angle $\varepsilon$ étant très petit on peut admettre ici encore que $\mu$PhS est dirigé suivant l'axe de la liaison C — S.

(**) :S̈ — S̈: ⟷ + S̈ = S̈: — ⟷ :S ≡ S:

2 possibilités

(***) Remarque : un calcul plus complet, en tenant compte des moments induits par $\mu_{\sigma Ph_1 - S_1} = 1$ D. dans le soufre 2 et dans la partie 5, 6, 7, 8 de l'autre cycle benzénique, et inversement, donne 2,58 — 0,18 = 2,40 D. Pour le calcul des moments induits cf. (27) : on a pris $\varepsilon = 2,3$ et pour polarisabilités de la partie 5, 6, 7, 8, du cycle et du soufre respectivement : 2/3 $\alpha_{Benz.} = 8,33.10^{-24}$ et $10.10^{-24}$ cc.

(*) En effet le système IV est pratiquement indéformable soit sous l'action des collisions thermiques soit sous l'action du champ local $F = F_0 e^{j\omega t}$ en raison de la grandeur des constantes de force suivant tous les degrés de liberté. Il n'en est pas de même pour les thioéthers où la constante de force suivant le degré de liberté : vibration torsionnelle de $S — CH_3$, autour de $C_{ar}$ — S, est extrêmement faible.

2° H. C. Longuet-Higgins ([46a]) attribue la différence entre les moments du tétrahydrothiophène et du thiophène à un moment atomique d'hybridation sur le soufre thiophénique (dipole atomique) contrairement à Pauling ([36]) qui interprète cette différence par une inégale contribution des schémas A et B (v. fig. 1). L'hypothèse de Longuet-Higgins suppose, ce qui n'est pas absolument sûr ([46b]), que les électronégativités du carbone aromatique et du soufre soient égales. Un moment d'hybridation sur le S dans le composé étudié (IV) pourrait expliquer le faible moment observé. Pourtant le nombre proposé par Longuet-Higgins pour le moment d'hybridation $\mu_S$ du S thiophénique (de l'ordre de 1 D.) ne peut s'appliquer, sans autre justification aux soufres du naphtylène-disulfures, 1,8.

32 possibilités

C

Fig. 4-1.

La solution la plus raisonnable serait d'accepter ces deux hypothèses qui ne s'excluent d'ailleurs pas c'est-à-dire que la différence entre le moment $\sigma$ du composé étudié (IV) (2,8 D. env.) et le moment expérimental serait la résultante d'un moment d'hybridation $\left(\mu_S \simeq \mu_{S_1}\sqrt{2}\right)$ et d'un moment de résonance *particulièrement* grand de même sens ; la contribution respective de chacun de ces deux termes demeure inconnue (*).

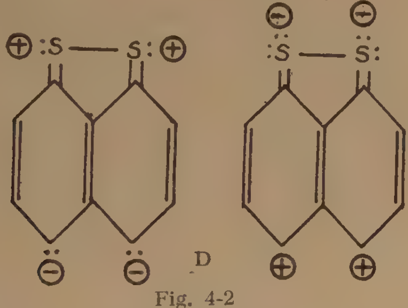



Fig. 4-2

Les schémas du type D ne participent pratiquement pas en raison de la règle de la charge adjacente (Pauling ([10])).

**6. Stéréochimie du di(méthylthio) 1,4 naphtalène (V) et du di(méthylthio) 1,5 naphtalène (IV).** (Problème (*a*), p. 1). — On sait que la résonance de S avec le cycle requiert la coplanéité des liaisons $S-CH_3$ avec le cycle (ou l'immédiate proximité ce de plan) [cf. Bibl. ([1])]. Or les moments expérimentaux de (V) et de (VI), respectivement $\mu = 1,93$ D. et $\mu = 1,29$ D. sont très différents de ceux calculés sur la base de la seule configuration plane stériquement possible ($\mu$ calc. resp. : 2,40 D. et 0 D.) (v. fig. 5).

V, VI

Fig. 5

Une forte polarisation atomique (*) pour expliquer le moment de VI est absolument à écarter car les $P_A$ des dérivés soufrés déterminés directement (Infrarouge) sont très faibles ($P_A$ de $CS_2 = 2,5$ cc ([38]), $= 2,3$ cc ([39]) soit env. 0,1 $P_E$).

Pour interpréter les moments *anormaux* des diméthoxy 1,4 et 1,5 naphtalènes ($\mu$ exp. respectiv. 2,09 D. et $0,67 \pm 0,1$ D. ; moments calc. pour les configurations planes : resp. 2,4 D. et 0 D.) Sutton ([8]) a émis 2 l'hypothèses : *a*) l'H situé en $\beta$ du carbone lié à l'oxygène serait susceptible d'interdire aux liaisons $O-CH_3$ la coplanéité avec le cycle. Il en résulterait que la molécule pourrait exister soit sous la forme A possédant les liaisons $O-CH_3$ éjectées de façon permanente du même côté du plan du cycle soit sous la forme B où les liaisons $OCH_3$ seraient éjectées de part et d'autre de ce plan. Ces deux formes, d'égale probabilité, seraient aisément interconver-

(*) Si l'on suppose que $\mu_S$ a une aussi grande valeur dans IV que dans le thiophène, alors : $\mu_S\sqrt{2} \simeq 1,4$ D et le faible moment du naphtylène disulfure 1-8 est expliqué sans faire d'hypothèse supplémentaire (cf. 1°). Nous serions enclins à adopter cette interprétation car la différence entre les électronégativités du S et du carbone aromatique paraît trop faible pour causer un grand moment de résonance (méthode O. M.).

D'autre part l'intégrale d'échange $\beta_{C-S}$ certainement faible dans le thiophénol (cf. F. A. Matsen, *J. Amer. chem. soc.*, 1950, **71**, 5248) doit l'être *probablement* dans le corps IV si l'on se base sur le fait que celui-ci dérive de l'oxydation d'un dithionaphtalène.

(*) Au sens classique « du terme, c'est-à-dire correspondant à une déformation élastique des liaisons, à une déflexion des angles valenciels... non à une éjection hors du plan du cycle d'une liaison $S-CH_3$ ($\omega_s$ restant fixe) entraînant une vibration torsionnelle de $SCH_3$ (cf. par ex. ([48]).

tibles sous l'action de l'énergie d'agitation thermique ; *b*) Les dipôles $O - CH_3$ effectueraient des oscillations de torsion autour des axes $C - O$ ; le premier de ces points de vue a déjà été critiqué par l'un de nous (1).

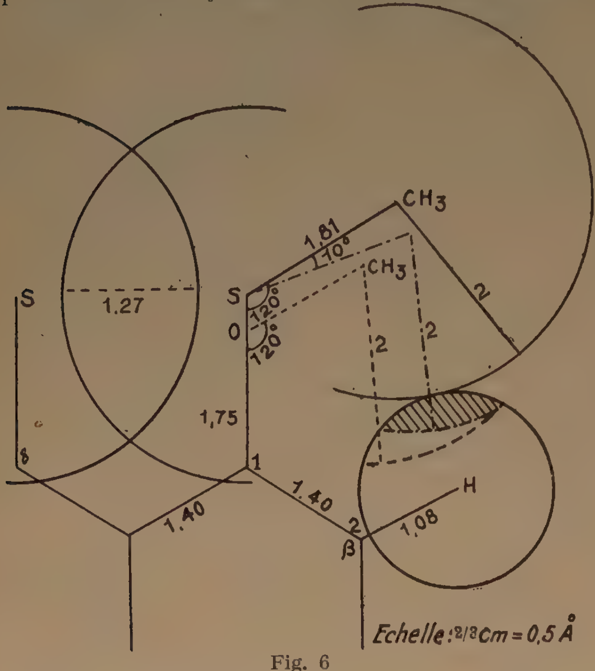



Fig. 6

Fig. 6. — Encombrement stérique dans la molécule de di(methyl-thio) 1,8 naphtalene.

(Les distances interatomiques d'après TOUSSAINT [23], PAULING [36], les rayons de VAN DER WAALS d'après PAULING [10].

$(R_H = 1{,}0\,\text{Å}, \quad R_S = 1{,}85\,\text{Å}, \quad R_{CH_3} = 2\,\text{Å})$

Manifestement le point (*a*) de vue de SUTTON ne peut s'appliquer ici comme le montre la figure 6 où nous avons représenté l'encombrement stérique effectif pour des angles $\omega_S$ de 110 et de 120°. Sur la même figure (fig. 6) on a également représenté l'encombrement stérique dans le cas de l'α-méthoxy-naphtalène ($\omega_0 = 120°$) (*). L'examen des modèles mécaniques conduit aux mêmes conclusions.

Ce résultat est intéressant car nous voyons qu'en l'absence de tout facteur stérique, des molécules conjuguées du type VI peuvent posséder un moment. Ceci confirme le point de vue de l'un de nous sur l'origine des moments des dérivés, du même type que VI, du naphtalène et du benzène (1) (*). Les hypothèses d'une configuration plane rigide ou d'une « isomérie vibrationnelle » (8) (cf. p. 127) étant exclues pour les molécules V et VI on doit donc supposer que les liaisons $S - CH_3$ ne sont pas fixées rigidement dans le plan du cycle par l'énergie de conjugaison de S avec le cycle. Elles peuvent par suite osciller de façon plus ou moins restreinte (1) sous l'action de l'énergie de vibration thermique, autour des liaisons $C_{ar} - S$. Un autre mécanisme d'altération de la configuration coplanaire favorisée par la mésomérie est l'action du champ $\vec{F}$ ; on sait que ces deux mécanismes conduisent à des expressions identiques de la polarisation (SUTTON (48)) (Polarisation dite de vibration) et par suite de $\overline{\mu^2}$.

Pour préciser le degré de rigidité torsionnelle des liaisons $C_{ar} - S$ (1) on peut comparer les moments expérimentaux à ceux calculés sur la base de librations des liaisons $S - CH_3$, autour des liaisons $C_{ar} - S$, dans un dièdre $2\varphi$ de $\frac{4\pi}{3}$ rad. (**) (plan bissecteur du dièdre : plan du cycle) ; les angles $\varphi$ et $\psi$ de chacun des plans $C - S - CH_3$ avec le plan du cycle $C_\beta - C_{ar} - S$ prenant toutes les valeurs entre $-\frac{2\pi}{3}$ et $+\frac{2\pi}{3}$. En supposant que toutes les configurations ainsi définies aient même probabilité, on a (cf. appendice mathématique) :

$$(m = \mu_{II} = 1{,}27\text{D}, \quad \theta = 71°) \quad (\text{I}) \quad \left| \begin{array}{l} \overline{\mu_V^2} = 2m^2 \sin^2\theta \left[1 + \dfrac{\sin^2 120°}{\left(\frac{2\pi}{3}\right)^2}\right] = (1{,}84)^2, \quad \mu_{exp} = 1{,}93\text{D} \\ \overline{\mu_{VI}^2} = 2m^2 \sin^2\theta \left[1 - \dfrac{\sin^2 120°}{\left(\frac{2\pi}{3}\right)^2}\right] = (1{,}55)^2, \quad \mu_{exp} = 1{,}29\text{D} \end{array} \right.$$

(*) De plus et, contrairement à toute prévision, vu l'ordre de grandeur de l'encombrement effectif dans les éthers et les thioéthers (cf. fig. 6), l'angle du plan $C - S - CH_3$ (liaison $S - CH_3$ éjectée) avec le plan du cycle, calculé suivant l'hypothèse *a*) de SUTTON (8 cf. aussi 1) serait de $\varphi_V = 57°$, $\varphi_{VI} = 49°$, $\varphi_{VII} = 69°$ (liaisons $C_{ar} - S$ supposées dans le plan du cycle) donc supérieurs aux angles définis identiquement dans les éthers correspondant $\varphi_{1-4} = 48°$, $\varphi_{1-5} = 22°$, $\varphi_{1-8} = ?$ (1).

(*) Les corps étudiés dans le mémoire (1) sont : 1,5 $C_{10}H_6(OCH_3)_2$ et [formule : cycle substitué par $OCH_3$, X, X, $OCH_3$] où $X = \psi C_4H_9$, Cl, I : μ en D. resp. : 0,67 (8), 1,23 (1), 1,03 (8), 1,01 (1). Ces moments sont expliqués selon l'hypothèse (1) « de rotations restreintes » (du fait de la résonance de O avec le cycle) des liaisons $OCH_3$ se limitant pratiquement, en raison de l'énergie de conjugaison notable de l'oxygène, avec le cycle, à des oscillations de torsion, d'amplitude 30° env. autour de la configuration plane d'équilibre. V. plus loin.

(**) Les atomes d'hydrogène, situés en péri, empêchent les

**7. Degré de rigidité torsionnelle des liaisons C—S** (probl. *b* p. 1). — Le faible écart entre les moments expérimentaux et calculés pour le dérivé disubstitué en 1,4 (V) indique une très faible rigidité torsionnelle des liaisons $C_{ar}$ — S, ce qui implique une liaison $\pi$ du S avec le cycle très petite. On confirme ainsi la conclusion du paragraphe 4. Par contre l'écart sensible entre les moments exp. et calc. du dérivé VI révèle une liaison $\pi$ notablement plus grande dans ce composé que dans le dérivé V. On peut remarquer que le moment exp. (1,29 D.) est très voisin de celui calculé sur la base d'une libration des liaisons S — $CH_3$ de $\pi$ rad. (1,32 D.). Ce résultat permet d'estimer la grandeur de la liaison $\pi$ du S avec le cycle dans ce composé (*). On voit en particulier que le passage de la barrière de potentiel ([1]), pour les dipoles S — $CH_3$ paraît assez difficile. L'énergie de conjugaison de S avec le cycle serait donc de l'ordre de grandeur (mais inférieure) à l'énergie thermique moyenne $i \cdot e < RT \approx 0{,}6$ kcal/mol. à 20°C).

La comparaison des rigidités torsionnelles dans les dérivés V et VI montre une réduction du taux de conjugaison spécifique d'un substituant polaire avec un cycle quand un substituant identique est fixé en para sur le *même* cycle (cf. B. Pullman ([15])).

Dans les sulfures V et VI on note également un écart sensible, dans l'ordre prévu, pour les polarisations électroniques ($R_D$ de V et VI : resp. : 71,8 cc., 73 cc.) et dans la position des maxima d'absorption dans l'ultra-violet ([47]).

Des phénomènes semblables ont déjà été observés dans les méthoxynaphtalènes 1-4 et 1-5 ([8], [1]).

La conjugaison de S avec le cycle dans les dérivés monosubstitués (ex. α(méthylthio)naphtalène) étant à peu près la même que celle du S dans le dérivé VI (cf. pour questions connexes : [1], [15], [8]) on en conclut que la liaison S — $CH_3$ dans l'α(méthylthio)naphtalène ne serait pas non plus rigidement fixée dans le plan du cycle. Il en serait naturellement de même dans le thioanisol $PhSCH_3$.

Le même traitement appliqué au diméthoxy 1,4 naphtalène donne un moment de 1,90 D. ; moment expérimental : 2,09 D. ([8]). Ce qui traduit une liaison $\pi$ de l'O avec le cycle sensiblement plus grande que celle du S dans V. Par contre pour le diméthoxy-1,5 naphtalène le désaccord subsiste (moment calc. : 1,60 D. ; moment exp. : 0,67 ± 0,1 D.). Si l'on suppose maintenant que l'H situé en β n'interdit pas la configuration plane ([1]) on peut alors penser que dans ce dernier composé les liaisons O — $CH_3$ effectuent des librations autour des axes C — O dans des petits dièdres de $2\beta^{\circ}$, $\beta^{\circ}$ de part et d'autre du plan du cycle opposés par l'arête (*). Si l'angle β est assez petit, on pourra considérer, en première approximation, que toutes les configurations ainsi définies sont également probables car l'énergie de conjugaison d'un substituant varie très peu jusqu'à un angle de 25-30° (cf. courbe de J. Guy reportée dans la ref. [1]). Suivant cette hypothèse on a l'expression du moment quadratique moyen :

$$\text{II} \qquad \overline{\mu^2} = 2m^2 \sin^2 \theta' \left(1 - \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2}\right).$$

L'éq. II appliquée au cas du diméthoxy-1,5 naphtalène donne : ($\mu = 0{,}67 \pm 0{,}1$ D, $\theta'$ 104°), $\beta = 40° \pm 10°$ valeur qui paraît un peu trop grande pour être acceptable ([1]). β serait de 83° pour le dimétoxy 1,4 naphtalène.

On peut étendre ce raisonnement aux moments des dérivés encombrés de l'hydroquinone et de la diméthylhydroquinone ([1]) ([8]) mais l'encombrement stérique en β ainsi que la possibilité d'éjection des dipoles en dehors des petits dièdres de configuration 2 β dans les molécules où l'énergie thermique est particulièrement grande ([1]) enlèvent quelque validité aux conclusions quantitatives.

L'hypothèse des oscillations autour d'une configuration d'équilibre coplanaire au cycle paraît donc insuffisante pour les dérivés méthoxylés. L'encombrement stérique par l'hydrogène fixé en β tend concurremment aux oscillations à abaisser le moment du di-méthoxy-1,4 naphtalène et à accroître celui du diméthoxy-1,5 naphtalène. Il en résulte que le dièdre moyen balayé par les dipôles $OCH_3$ dans le dérivé 1,4, à partir de positions d'équilibre non coplanaires au cycle (définies par un angle α avec le cycle inférieur ou égal à 15°) et correspondant aux structures A et B (cf. p. 127) ne dépasse pas 40°. Les mêmes considérations appliquées au dérivé 1,5 montrent que le dièdre moyen balayé est de l'ordre de 20-25°. Le cas des dérivés encombrés en 2-5 de la diméthyhydroquinone est comparable à celui du diméthoxy-1,4 naphtalène : dièdre couvert par les dipôles : 50° env. En raison des approximations nécessaires au calcul (on a négligé le fait que $\mu PhOCH_3$ et surtout $\theta'$ dépendent quelque peu de $\varphi$, élongation angulaire de $COCH_3$, pour $\varphi > 30°$). Ces angles doivent être considérés comme des limites supérieures. Les grands angles (40°) seraient possibles en raison de la réduction mutuelle du taux de conjugaison des oxygènes avec le cycle quand ceux-ci sont fixés en para sur le *même* cycle.

De même on pourrait évaluer l'amplitude des librations de la liaison O — H autour de CO dans le méthyl 2 tertiobutyl 4 phénol $\beta \sim 65$-70° et dans le

liaisons S — $CH_3$ de s'approcher du plan du cycle d'un angle α inférieur ou égal à 60°. Cet angle, dans le cas d'un atome de soufre situé en péri (dérivé VIII) atteindrait une valeur de 90°.

(*) Le moment calculé sur les mêmes bases pour le dérivé V serait de 2,02 D. Pour retrouver le moment expérimental de V il faut admettre des oscillations d'amplitude 110°.

(*) Cette idée dérive d'un point de vue de Everard et Sutton ([8]) (cf. aussi p. 128) mais les valeurs de β qu'ils donnent diffèrent des nôtres.

ditertiobutyl 2,4 phénol ([40]) : $\vartheta$ de l'ordre de 70°. Mais ici encore la possibilité d'éjection permanente de C — O (*) par le tertiobutyle en ortho peut perturber le résultat du calcul.

On se propose de compléter cette étude par celle des dérivés substitués en 2,5 du di(méthylthio)1,4 benzène. Les moments électriques du méthoxy-1, (méthylthio)-4, benzène ou du méthoxy-1, méthylthio-4 ou 5 naphtalène présenteraient un grand intérêt pour comparer les liaisons $\pi$ de l'oxygène et du soufre avec un cycle dans la même molécule. Des essais de préparation de ces corps sont actuellement en cours.

**8. Configuration moléculaire du di(méthylthio) 1,8 naphtalène. (VII)** (Problème (*c*), p. 1). — Nous réservons pour plus tard l'interprétation du moment du dithio-1,8 naphtalène en raison des incertitudes qui pèsent, d'une part sur l'angle $C_{ar}$ — S — H (probablement de 110°) et d'autre part sur le moment de la liaison S — H ; celui-ci serait de 0,68 D. suivant Smyth ([37]) et de 1,3 D. suivant Schneider ([41]), cette dernière valeur étant probablement la meilleure car elle se déduit du moment du thiophénol $\mu = 1{,}33$ D. ([2]) ou de l'$\alpha$-thionaphtol : 1,17 D. et du moment de Ph — S en adoptant un angle $\omega_S$ de 110-120° et un angle $\theta$ voisin de 70°. Des essais sont actuellement en cours pour préparer le dérivé p. bromé ou p. fluoré de l'$\alpha$-thionaphtol.

Aucune des hypothèses précédentes émises au sujet de V et VI ne paraît convenir pour expliquer le moment de VIII. Ainsi la configuration plane rigide aurait un moment de 0,82 D. (on a négligé dans le calcul l'induction d'un dipôle $\mu_{Ph-SH}$ sur l'autre et inversement) ; le moment calculé sur la base d'une libre rotation, stériquement impossible, des liaisons S — $CH_3$ (liaisons $C_{ar}$ — S supposées dans le plan du cycle) est de 1,88 D. et celui correspondant à des librations des liaisons S — $CH_3$, autour des axes $C_{ar}$ — S, dans un dièdre de $\pi$ rad. de 1,55 D. (cf. notice, p. 129). Or $\mu$ exp. = 1,80 D.

Le diagramme à l'échelle de la molécule montre le profond recoupement des sphères de Van der Waals des atomes S (diamètre de la zone recouverte : env. 1,27 Å). Ceci incite à supposer une éjection permanente des liaisons C — S de part et d'autre du plan du cycle (non déformé) résultant de l'un des trois mécanismes suivants : *a*) éjection hors du plan $C_1C_2C_3C_4C_9C_{10}$ des liaisons C — S resp. de $\tau$ et de $-\tau$ ; *b*) pliage des cycles benzéniques suivant l'axe $C_2C_{10}C_7$, resp. de $\alpha$ et de $-\alpha$ par rapport au plan $C_2C_3C_9C_{10}C_6C_7$ ; *c*) pliage des cycles suivant l'axe $C_2C_{10}C_7$ resp. de $\alpha'$ et de $-\alpha'$ par rapport au plan du cycle non déformé suivi d'une éjection des liaisons C — X hors des plans $C_2C_1C_{10}$ et $C_{10}C_8C_7$ resp. de $\theta'$ et de $-\theta'$ (*) (cf. fig. 7).

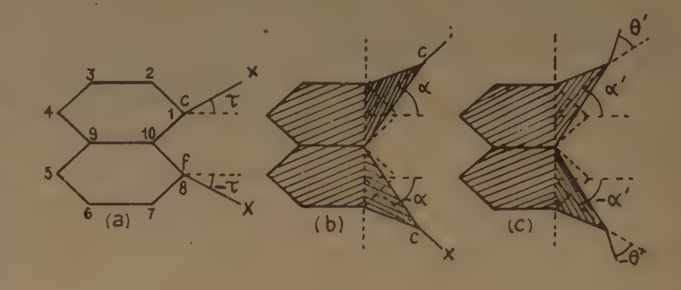



Fig. 7

Il paraît difficile, vu notre ignorance du champ de force de la molécule, de prédire le mécanisme de déformation le plus probable. Pourtant les mécanismes *b* et *c*, qui impliquent une déformation du cycle, nécessitent la mise en jeu d'une énergie considérable et seraient par suite moins probables.

De nombreux faits en faveur de l'éjection permanente des liaisons hors du plan du cycle ont déjà été données (cf. par ex. la structure de l'o. dibromobenzène ([42]) (déformation *a*), du dichloro 1,5-diméthoxy 4,8 naphtalène ([8]) (def. *c*), des dihalogéno 1,8 naphtalènes ([43], [41], [27]) (def. *a*). La distance des atomes d'I dans le di-iodo-1,8 naphtalène et dans l'o. di-iodo-benzène est de 3,7 Å ([45]), égale donc au double du rayon de Van der Waals de l'Iode. En adoptant le mécanisme *a* et, en supposant les liaisons $C_{ar}$ — S éjectées de façon permanente de part et d'autre du plan du cycle de l'angle $\tau$ pour lequel la distance S···S atteint le double du rayon de Van der Waals du S — soit 3,7 Å — d'où $\tau = 40°$ env., la région interdite pour chaque dipôle $SCH_3$ par le groupement S — $CH_3$ situé en péri est considérablement réduite de sorte que la rotation quasi complète (**) des liaisons S — $CH_3$ autour des liaisons C — S ainsi éjectées

(*) Par l'un des 3 mécanismes décrits à la p.130.

(*) Une déflexion *latérale* des liaisons, $C_{ar}$—S ne peut être *a priori* exclue mais elle serait très petite en raison de la grandeur de la constante force suivant ce degré de liberté ($2-4.10^{-12}$ ergs/$_{rad^2/mol.}$).

(**) Certaines configurations demeurent toutefois interdites par stéricité mais, faiblement polaires, elles interviennent fort peu dans l'expression de $\overline{\mu^2}$. On a négligé l'interaction électrostatique des dipôles S — $CH_3$ au cours de la rotation. Une étude de la variation avec la température de ce moment est actuellement en cours.

devient possible. Le moment calculé sur ces bases est de :

$$\overline{\mu}^2 = 2m^2 + 2m^2 \cos^2 \theta \cos 2\tau = (1{,}80)^2$$

en bon accord avec le moment expérimental (1,80 D.).

D'après le mécanisme *b* le demi-angle α des axes de rotation est 35° ; ce qui donne également un moment en bon accord avec le moment expérimental.

Ce résultat implique évidemment une très faible résonance de S avec le cycle ; ce qui est certain à la suite des conclusions du paragraphe 5. On n'a pas actuellement de données concernant une éventuelle réduction du taux de conjugaison d'un substituant X axial, consécutive à une éjection permanente hors du plan de la liaison $C_{ar}$ — X. Nos résultats paraissent en faveur d'une telle réduction : en effet on aurait dû s'attendre (méthode L. C. A. O. [5]) à ce que la conjugaison du S avec le cycle dans le dérivé VIII soit du *même* ordre de grandeur que celle existant dans le dérivé VI. Or celle-ci paraît beaucoup plus faible, de l'ordre de celle existant dans le dérivé V. On notera pourtant que le di(méthyl-thio)1,8 naphtalène absorbe dans l'U. V. à une plus grande longueur d'onde que ne le font les corps V et VI bien que la conjugaison de S avec le cycle *y* soit du même ordre ; ceci pourrait être dû, comme le supposent Clar et Marschalk [47] à un échange à travers l'espace entre l'orbitale $3p_z$ et l'orbitale $3d_{xy}$ des soufres voisins (cf. fig. 8). Cette hypothèse n'aurait évidemment aucune répercussion sensible sur le moment électrique de la molécule dans l'état fondamental.



Fig. 8

Certaines questions de ce mémoire seront approfondies dans un article actuellement en cours de rédaction.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### I. — PRÉPARATION ET PURIFICATION DES SUBSTANCES EN COLLABORATION AVEC M. PIERRE OBELLIANNE

Les substances I [48], II [50], III [51], IV [52] VI [53], VII [54], VIII [55], IX [56] ont déjà été décrites dans la littérature. Nous nous bornons à mentionner quelques détails utiles concernant leur préparation :

L'α-méthylthionaphtalène (II) a été préparé par méthylation de l'α-thionaphtalène en milieu aqueux alcalin par un excès de sulfate de méthyle et fractionnement sous vide du thioéther obtenu E*b* 1 mm. = 104°.

La préparation du *bromo-4-méthylthio-1-naphtalène* III nécessite celle du bromo-4 naphtalène sulfochlorure 1 et de l'acide sulfonique correspondant. Nous l'avons préparé suivant la méthode employée par P. Friedlander, S. Karamessinis et V. Schenk pour la sulfonation de l'α-chloronaphtalène [51]. Le point de fusion du sulfochlorure est de 101°. (Jolin Bl. [(2) 28, 516] indique 86°-87°).

Le produit final (III) a été purifié par plusieurs distillations sous vide. $E_b$ 0 — 1 mm. = 163°-164°.

Nous avons apporté quelques perfectionnements à la méthode de préparation du *naphtylène disulfure 1-8 (IV)* et des phases intermédiaires qui conduisent également au *naphtalène dithiol 1-8* et au *diméthylthiol) 1-8 (VIII)*.

a) *Transformation du diazosulfonate de l'acide naphtylamine sulfonique 1-8 en acide dithio 1-1′ dinaphtalène-8.8′ disulfonique* [57]. — La pâte de diazosulfonate préparée à partir de 52 gr. de naphtylamine sulfonate de potassium, convenablement lavée et essorée, est mise en suspension dans 100 cc. d'eau glacée puis on l'introduit par petites portions dans une solution de 40 gr. de xanthogénate de potassium et de 14 gr. de carbonate de soude dans 85 $cm_3$ d'eau portée préalablement à 50-55°. Lorsque la cessation du dégagement d'azote indique la fin de la transformation, on ajoute 200 gr. de lessive de soude à 30 %, chauffe à 80° puis, 20 minutes à 90° et 20 minutes à l'ébullition en laissant la solution se concentrer à 300 cm³.

On acidule par l'acide chlorhydrique (mousses abondantes) et isole le disulfure sous forme d'une poudre grise. Rt = 50 à 55 gr.

b) *Dithio 1–1′ dinaphtalène 8–8′ disulfochlorure.* — La préparation de ce sulfochlorure en plus grande quantité est favorisée par l'emploi de $POCl_3$ dans lequel le produit de l'opération précédente est mis en suspension.

Pour 50 gr. on utilise 50 à 60 cm³ de $POCl_3$. La suspension est refroidie par l'eau glacée à + 10° puis on introduit dans l'espace d'une heure 60 gr. de $PCl_5$ avec agitation mécanique de façon à ne pas dépasser 30°. On maintient l'agitation pendant 2 heures, puis on isole le sulfochlorure en coulant sur beaucoup de glace. Après filtration et lavage à l'eau glacée il est aussitôt transformé en acide sulfinique correspondant suivant le procédé de W. B. Price et S. Smiles [52]. Après cristallisation de l'alcool, on obtient 20 gr. d'acide dithio 1.1′-dinaphtalène disulfinique 8.8′ F = 145°.

Pour la réduction de celui-ci en dithiol 1.8 nous avons utilisé pour 3 gr. d'acide sulfinique, 90 cm³ d'alcool, 45 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 15 gr. de poudre de zinc. Durée d'introduction : 1/2 heure, durée totale de la réduction : 1 heure. Après filtration bouillante le zinc résiduaire est encore extrait 2 fois par 15 cm³ d'alcool bouillant. Rt = 1,9 à 2 gr.

c) *Purification du naphtalène dithiol 1-8.* — Cette substance très sensible à l'oxydation a pu être purifiée par recristallisation dans l'acide acétique et surtout dans le cyclohexane, solvants dans lesquels elle s'oxyde bien moins vite que dans l'alcool. Feuillets incolores : F = 118°.

Le *di(méthylthio) 1-8 naphtalène* est purifié par cristallisation dans un peu d'acide acétique glacial et par sublimation sous vide (trompe à vapeurs de mercure). Cristaux blancs F = 84°.

d) Le *naphtylène-disulfure 1-8* a été cristallisé de l'alcool et de l'acide acétique. Faiblement coloré en chamois à l'état finement divisé il a, à l'état cristallin, la couleur du bichromate de potassium. Partant de l'hypothèse que cette coloration pourrait être due à une impureté, des essais de purification ont été tentés, mais ni les fractionnements, ni la chromatographie, ni la sublimation fractionnée sous vide n'ont modifié l'intensité de sa couleur. On a également réduit le naphtylène disulfure en dithiol 1-8 puis réoxydé celui-ci après plusieurs recristallisations dans l'acide acétique glacial. Le produit résul-

tant de ce cycle de transformations a la même intensité de coloration que la substance initiale. L'hypothèse d'une coloration par une impureté doit donc être écartée. M. le Pr H. GAULT a bien voulu faire examiner l'homogénéité de ce corps par Mlle M. DORGANS en lui appliquant la méthode d'annélation (C. R. **238**, 1528). Nous l'en remercions.

Le *naphtalène dithiol 1-4* a été préparé à partir du naphtalène disulfochlorure 1-4 ([58]) par réduction suivant le procédé utilisé par A. CORBELLINI et L. ALBENGA pour la préparation de son isomère 1.5 ([53]). Le produit brut séparé du mélange de réduction par addition d'acide chlorhydrique concentré, filtration sur verre fritté et lavage par HCl puis $H_2O$, peut être débarrassé d'une impureté résineuse par dissolution dans la lessive de soude diluée, filtration sur laine de verre et reprécipitation par l'acide acétique. Le produit recristallisé alternativement de l'acide acétique et de l'alcool méthylique est faiblement teinté en jaune F = 71°.

Par méthylation de sa solution alcaline à l'aide de sulfate de méthyle, on obtient le *di-méthylthionaphtalène 1.4.* Purifié par sublimation sous vide poussé et recristallisé de l'acide acétique glacial, il forme des feuillets incolores avec fluorescence violette. F = 97°.

Anal. : $C_{12}H_{12}S_2$ : S % calculé : 29,0.
S % trouvé : 28,64–28,49.

Le *di-méthylthio-naphtalène 1-5 VI* ([53]) a été purifié par des cristallisations successives de l'acide acétique et du benzène. F 148°.

L'α-bromonaphtalène ([56]) a été purifié par fractionnement sous vide. $Eb_{2mm}$ = 107°.

L'étude spectrographique des substances décrites a fait l'objet d'une communication au XXIIIe Congrès Internat. de Chimie Industrielle à Milan ([47]).

## II. — MESURES PHYSIQUES

Pour la détermination des moments électriques cf. ref. 1*b*.
Les moments sont déterminés en sol. benzénique à 20°

$$\mu = 0{,}0128 \sqrt{(P_{2_\infty} - R_{MD})T}$$

On a négligé le terme $P_A$, les moments de liaisons dans les thioéthers ne dépassant pas 1,5 D. ([48]). L'indice 1 est relatif au solvant, 2 au corps dissous et 12 à la solution. *f*, *d*, ε, *p* et P ont leur signification habituelle, resp. fraction molaire, densité, constante diélectrique, polarisations spécifiques et moléculaires. $\varepsilon_1$ = 2,2829 à 20° (Mme MOURADORF, Thèse, Paris, 1948). On a, sauf indication contraire : $\frac{\Delta\mu}{\mu} = 1$ %.

### I. — α-*Thionaphtol*

$Eb_{1mm} = 104°$, $n_D^{20°} = 1{,}6815$, $d_{4°}^{20°} = 1{,}1643$

| $f_2$ | $d_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $p_{12}$ | $p_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8786 | 2,2829 | 0,34092 | — |
| 0,015820 | 0,8865 | $2{,}326_6$ | $0{,}3458_5$ | $0{,}49_6$ |
| 0,024832 | 0,8908 | $2{,}349_8$ | $0{,}3483_5$ | 0,49 |
| 0,039638 | 0,8971 | 2,391 | 0,3531 | 0,49 |
| 0,047560 | 0,9047 | 2,418 | 0,3548 | 0,492 |
| 0,067160 | 0,9089 | 2,504 | $0{,}3604_8$ | 0,494 |

$P_{2_\infty}$ = 80,5 cc, $R_{MD}$ = 52,02 cc, μ = 1,17 D.

N. B. La courbe $p_2$ ($f_2$) ne traduit pas d'association.

### II. — α-*Méthylthionaphtalène.*

$Eb_{20mm} = 166°$, $n_D^{20°} = 1{,}6740$, $d_{4°}^{20°} = 1{,}1396$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8785 | 2,2829 | 0,34098 | |
| 0,010908 | 0,8844 | 2,318 | 0,3453 | 0,521 |
| 0,017184 | 0,8872 | 2,337 | $0{,}3476_8$ | 0,518 |
| 0,022755 | 0,8894 | 2,352 | $0{,}34936_6$ | 0,514 |
| 0,028927 | 0,8932 | $2{,}380_7$ | $0{,}3528_6$ | 0,516 |

$P_{2_\infty}$ 91 cc, $R_{MD}$ = 57,30 cc, μ = 1,27D.

### III. — *Méthylthio 1, bromo 4 naphtalène.*

$Eb_{0\text{-}1mm} = 163°\text{-}164°$, $n_D^{20°} = 1{,}7056$, $d_{4°}^{19°,9} = 1{,}5141$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,07895 | 2,2829 | 0,34098 | — |
| 0,00855 | 0,8904 | $2{,}329_2$ | $0{,}3448_3$ | 0,48 |
| 0,018601 | 0,9010 | $2{,}380_8$ | 0,3498 | (0,49) |
| 0,026663 | 0,9101 | $2{,}414_3$ | $0{,}3520_4$ | 0,477 |
| 0,036656 | 0,9215 | $2{,}468_5$ | 0,3566 | 0,483 |
| 0,045746 | 0,9323 | 2,507 | 0,3587 | 0,474 |

$P_{2_\infty}$ = 124 cc $R_{MD}$ = 65,00 cc. μ = 1,68 D

### IV. — *Naphtylène disulfure 1,8.*
F = 119°

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8785 | 2,2829 | 0,34098 | — |
| 0,006343 | 0,8833 | $2{,}307_3$ | 0,3436 | (0,511) |
| 0,006877 | 0,8840 | $2{,}312_5$ | $0{,}3442_6$ | 0,538 |
| 0,008690 | 0,8858 | 2,320 | $0{,}3449_8$ | 0,530 |
| 0,009951 | 0,8866 | 2,324 | 0,3454 | 0,525 |
| 0,012024 | 0,8882 | $2{,}331_7$ | $0{,}3461_2$ | 0,519 |
| 0,013689 | 0,8884 | 2,333 | 0,3463 | 0,519 |

$P_{2_\infty}$ = 104 cc. $R_{MD}$ ≦ 57,7 cc. μ = 1,49 D.

### V. — *Di (méthylthio) 1,4 naphtalène*
F = 97°

| $f_2$ | $d_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $p_{12}$ | $p_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8785 | 2,2829 | 0,34098 | — |
| 0,005460 | 0,8828 | 2,319 | 0,3459 | 0,67 |
| 0,008255 | 0,8848 | 2,338 | $0{,}3486_5$ | 0,677 |
| 0,011387 | 0,8872 | $2{,}357_6$ | $0{,}3511_5$ | 0,667 |
| 0,013556 | 0,8888 | 2,373 | 0,3523 | 0,67 |
| 0,016493 | 0,8910 | 2,391 | $0{,}3555_4$ | 0,656 |

$P_{2_\infty}$ = 149,6 cc. $R_{MD}$ = 71,8 cc. μ = 1,93 D.

### VI. — *Di (méthylthio) 1,5 ; naphtalène*
F = 148° (peu sol. dans le benzène)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8785 | 2,2829 | 0,34098 | — |
| 0,003237 | 0,8817 | 2,396 | 0,3421 | (0,47) |
| 0,005143 | 0,8828 | $2{,}303_5$ | 0,3431 | 0,49 |
| 0 | 0,8791 | 2,2829 | 0,34074 | — |
| 0,003037 | 0,8811 | 2,293 | 0,3419 | (0,47) |
| 0,003243 | 0,8815 | 2,296 | 0,3422 | 0,49 |
| 0,004820 | 0,8824 | 2,301 | $0{,}3427_5$ | 0,49 |
| 0,006383 | 0,8835 | 2,306 | 0,3433 | 0,49 |
| 0,007128 | 0,8842 | $2{,}308_4$ | $0{,}3435_7$ | 0,483 |

$P_{2_\infty}$ = 108 cc. $R_{MD}$ = 72,6 cc (1re det.) μ = 1,29 ± 0,05 D
73 cc. (2e det.)

### VII. — *Dithio 1,8 naphtalène*

F = 118°

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8791 | 2,2829 | 0,34074 | — |
| 0,005440 | 0,8832 | 2,314 | $0,3448_7$ | 0,65 |
| 0,007279 | 0,8844 | 2,324 | $0,3462_3$ | 0,65 |
| 0,009365 | 0,8857 | 2,336 | $0,3477_5$ | 0,663 |
| 0,01400 | 0,8893 | $2,365_3$ | 0,3517 | 0,667 |
| 0,01678 | 0,8911 | 2,386 | 0,3546 | 0,685 |

$P_{2_\infty}$ = 122 cc. $R_{MD}$ = 62,2 cc. $\mu = 1,69 \pm 0,05$ D.

### VIII. — *Di (méthylthio) 1,8 naphtaléne*

F = 81°

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8785 | 2,2829 | 0,34098 | — |
| 0,005048 | 0,8831 | 2,314 | $0,3448_7$ | 0,615 |
| 0,006690 | 0,8845 | 2,323 | 0,3460 | 0,614 |
| 0,008072 | 0,8853 | 2,332 | 0,3473 | 0,620 |
| 0,009533 | 0,8864 | 2,342 | $0,3487_3$ | (0,63) |
| 0,01218 | 0,8883 | $2,352_4$ | 0,3488 | 0,604 |

$P_{2_\infty}$ = 138 cc. $R_{MD}$ = 71,1 cc. $\mu$ = 1,80 D.

### IX. — *α-Bromonaphtalène*

$Eb_{2mm}$ = 107°, $n_D^{20°}$ = 1,6585 (litt. $n_D^{19°,4}$ = 1,65876

$d_{4°}^{19°,9}$ = *1,4791*

| $f_2$ | $d_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $p_{12}$ | $p_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8785 | 2,2829 | 0,34098 | — |
| 0,010725 | 0,8889 | $2,329_3$ | 0,3454 | 0,50 |
| 0,020544 | 0,8985 | $2,366_7$ | $0,3483_4$ | 0,481 |
| 0,026270 | 0,9036 | 2,386 | 0,3497 | 0,472 |
| 0,029617 | 0,9064 | 2,399 | $0,3508_4$ | 0,473 |
| 0,045143 | 0,9185 | 2,453 | $0,3552_6$ | 0,475 |

$P_{2_\infty}$ = 103,5 cc. $R_{MD}$ = 51,59 cc. $\mu$ = 1,58 D.

(litt : 51,5 cc.)

$R_{MD}$ add. 49,6 cc.

Déterminations antérieures.

$\mu$ = 1,48 D., N. Nakata, *Ber.*, 1931, **64**, 2059.

$\mu$ = 1,58 A. Parts, *Z. Physikal. Chem.*, 1930, B **10**, 264.

## APPENDICE MATHÉMATIQUE

Calcul du moment quadratique statistique moyen d'une molécule possédant 2 dipôles $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$ ($|\vec{m}_1| = |\vec{m}_2| = m$) effectuant des librations torsionnelles dans des dièdres d'étendue angulaire $\alpha$ ($\theta$, $m_1$, $m_2$ sont supposés invariants au cours de la rotation, hypothèse légitime en raison du faible $\mu_\pi$ du groupement Ph — S).

On distinguera 3 cas de figure

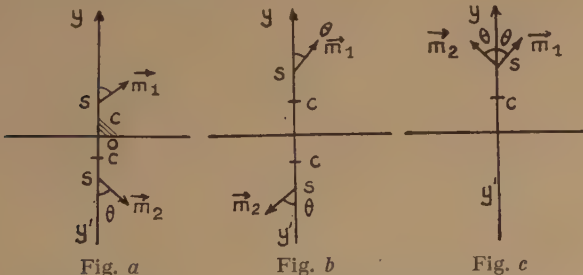



Fig. *a* — Oscillations dans le même dièdre

Fig. *b* — Fig. *c* — Oscillations dans deux dièdres opposés par l'arête

$$\vec{\mu} = \vec{m}_1 + \vec{m}_2, \quad |m_1| = |m_2| = |m| = \mu_{II}, \quad \theta = 71°$$

Soient : $\vec{r}$ le vecteur unitaire suivant l'axe de rotation, $\vec{i}$ et $\vec{j}$ les vecteurs unitaires suivant les projections de $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$ sur un plan perpendiculaire à $y'y$.

On a :

$$\vec{m}_1 = m \cos \theta \vec{r} + m \sin \theta \cdot \vec{i}$$

$$\vec{m}_2 = \pm m \cos \theta \vec{r} + m \sin \theta \cdot \vec{j}; \begin{cases} - : \text{fig } a \text{ et } b \\ + : \text{fig } c \end{cases}$$

$$\overline{\mu^2} = 2m^2 \pm 2m^2 \cos^2 \theta + 2m^2 \sin^2 \theta \cdot \vec{i} \cdot \vec{j}$$

$$\vec{i} \cdot \vec{j} = \cos \varphi \cos \psi + \sin \varphi \sin \psi$$

Pour le cas de figure (*a*) :

$$\overline{\vec{i} \cdot \vec{j}} = \frac{\int_0^\alpha \int_0^\alpha \cos (\varphi - \psi) d\varphi d\psi}{\alpha^2} = \frac{2(1 - \cos \alpha)}{\alpha^2}$$

Pour les cas de figure *b* et *c*

$$\overline{\vec{i} \cdot \vec{j}} = \frac{\int_0^\alpha \int_\pi^{\pi+\alpha} \cos (\varphi - \psi) d\varphi d\psi}{\alpha^2} = - \frac{2(1 - \cos \alpha)}{\alpha^2}$$

Par suite les expressions de $\overline{\mu^2}$ sont : en posant $\alpha = 2\beta$

fig. *a* : $$\overline{\mu^2} = 2m^2 \sin^2 \theta \left[1 + \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2}\right]$$

fig. *b* : $$\overline{\mu^2} = 2m^2 \sin^2 \theta \left[1 - \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2}\right]$$

fig. *c* : $$\overline{\mu^2} = 2m^2 \sin^2 \theta \left[1 - \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2}\right] + 4m^2 \cos^2 \theta$$

Remarque : Si on prend $m = \mu_{CH_3S}$ = 1,4 D, $\theta$ = 120°, on obtient les mêmes résultats numériques

## BIBLIOGRAPHIE


(1) *a*) H. Lumbroso. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, D **17**, 812.

*b*) H. Lumbroso. — *Thèse doct. Sci. Phys* (Paris, 15 mars 1950), sous presse.

(2) E. C. E. Hunter et J. R. Partington. — *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2812.

(3) Pour l'association des mercaptans aliphatiques cf : Bingham et Frünwald. — *J. Rheology*, **1930**, 372.

(4) E. Bergmann, L. Engel et G. Sandor. — *Z. Physikal. Chem.*, 1930, B **10**, 397.

(5) B. Pullman et G. Berthier. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, D **15**, 554.

(6) K. Higasi. — *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), 1932, **11**, 737.

(7) H. Schenkel. — *Experientia* (Suisse), 1948, **4**, 383.

(8) L. E. Sutton et K. Everard.—*J. Chem. Soc.*, **1949**, 2312.

(9) Cf. la mise au point sur les distances interatomiques et les angles des liaison par L. E. Sutton et G. Allen. — *Acta crystallog.*, 1950, **3**, 46.

(10) L. Pauling. — *The nature of the chemical bond*, Cornell U., New-York, Ithaca, 2e ed., 1940.

(11) I. R. Gross. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 7 ; cf. aussi K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal Raman effekt*, Ergangzustband (Berlin 1939).

(12) V. Shomaker et L. Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939 ; **61**, 1769.
(13) L. O. Brockway et H. O. Jenkins. — *Ibid.*, 1936, **58**, 2036.
(14) V. Shomaker. — Communic. privée. Cf. ref. 9.
(15) D. P. Stevenson et P. Beach. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2872.
(16) J. D. Hove et K. Lark Horowitz. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 380.
(17) C. S. Lu et J. Donohuu. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 818.
(18) L. E. Sutton, G. C., Hampson et Farmer. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1933, A **143**, 147.
(19) K. B. Mac Alpine et C. P. Smyth. — *J. Amer. Soc. Chem.*, 1933, **55**, 453.
(20) L. E. Sutton et G. C. Hampson. — *Trans. Far. Soc.*, 1935, **31**, 945.
(21) C. P. Smyth. — *J. Amer. Soc. Chem.*, 1938, **60**, 183.
(22) N. J. Leonard et L. E. Sutton. — *Ibid.*, 1948, **70**, 1564.
(23) J. Toussaint. — *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1945, **54**, 319.
(24) C. P. Smyth et W. Walls. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3230.
(25) H. J. Baker et W. C. Perdok. — *Rec. Trav. Chim.*, P. B., 1934, **62**, 532.
(26) G. T. O. Martins, et J. R. Parkington. — *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1182.
(27) G. C. Hampson et A. Weissberger. — *Ibid.*, **1936**, 393.
(28) G. M. Bennett. — *Trans. Far. Soc.*, 1934, **30**, 853.
(29) R. J. B. Marsden et L. E. Sutton. — *J. Chem. Soc.*, **1936**, 599 ; d'après résultats de H. L. Donle et K. A. Gehrckens. — *Z. Physikal. Chem.*, 1930, B **18**, 316.
(30) Van Hove. — *Bull. Sci. Acad. Roy. Belg.*, 1926, (5), **12**, 929.
(31) L. E. Sutton, R. G. A. New et J. B. Bentley. — *J. Chem. Soc.*, **1933**, 652.
(32) A. D. Walsh. — *Far. Disc.*, 1947, **2**, 43 ; cf. aussi Coulson, *Mémorial*, V. Henri, Desoer (Liége, 1947).
(33) G. E. K. Schwarzenbach et G. Egli. — *Helv. chim. Acta*, 1934, **17**, 1183.
(34) E. H. Fehnel et R. Carmak. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 84.
(35) E. Clar et Ch. Marschalk. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, D **17**, 433.
(36) V. Shomaker et L. Pauling. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 1769.
(37) C. P. Smyth, G. L. Lewis, A. J. Grossman et E. B. Jennings. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1219.
(38) S. Sugden. — *Trans. Far. Soc.*, 1934, **30**, 734.
(39) C. H. Cartwright et Errera. — *Acta Physicochimica*, U. R. S. S., 1935, **3**, 643. Cf. aussi, *id.*, *Proc. Roy. Soc.* (London), 1933, A **154**, 138.
(40) H. Lumbroso et P. Rumpf. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, D **17**, 283.
(41) W. C. Schneider. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 627.
(42) O. Bastianssen. — *Acta Chemica Scandinavica*, 1947, 1, 489.
(43) A. Weissberger, R. Sangewald et G. C. Hampson. — *Trans. Far. Soc.*, 1934, **56**, 898.
(44) E. Bergmann et J. Hirschberg. — *J. Chem. Soc.*, **1936**, 331, 45.
(45) De Laszlo. — *Trans. Far. Soc.*, 1934, **30**, 892 (cet auteur admettait une déflexion latérale des liaisons dans le plan du cycle de 18°).
(46) *a*) H. C. Longuet-Higgins. — *Ibid.*, 1949, **45**, 173. *b*) W. Gordy, *J. Chem. Physics*, 1946, **14**, 305.
(47) Ch. Marschalk, 23e congrès de chimie industrielle, Milan, sept. 1950 ; cf. aussi H. Lumbroso, *ibid.*
(48) L. E. Sutton. — *Ann. rep. chem. Soc.*, 1940, **37**, 57 ; cf. aussi *id.*, *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 174 et G. I. M. Bloom et L. E. Sutton. — *J. Chem. Soc.*, **1941**, 727.
(49) F. Kraft et R. Schoeherr. — *Ber.*, 1889, **22**, 822.
(50) F. Taboury. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1904, **31**, 1187.
(51) W. Knapp. — *Monh.*, 1932, 60, 202 ; P. Friedlander, S. Karamessinis et O. Schenk. — *Ber*, 1922, **55**, 50.
(52) W. B. Price et S. Smiles. — *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2374.
(53) A. Corbellini et L. Albenga. — *Gazz. chim. Ital.*, 1931, **61**, 122.
(54) Cf (51), p. 2373.
(55) *Ibid.*, p. 2374.
(56) Organic syntheses, **1**, 35.
(57) Armstrong et Wynne. — *Ch.*, N. **67**, 299 ; Bayer et Cie, *D. R. P.*, 70.296, Frdl, **3**, 420.
(58) L. Gattermann. — *Ber.*, 1899, **32**, 1156.

---

Selon une communication privée de H. C. C. Longuet-Higgins, l'apparition sur un atome $\ddot{S}$ adjacent à 2 groupes vinyliques d'un moment dû à l'hybridation asymétrique des orbitales $3p_z$ occupée et $3d_{xy}$ et $3d_{yz}$ habituellement non occupées, est liée uniquement à la valeur de l'angle $\omega_S$ du soufre : cet angle doit posséder une valeur sensiblement égale à celle du soufre thiophénique. C'est le cas précisément du naphtylène-disulfure 1,8 (dans lequel on peut admettre qu'un atome $\ddot{S}$ joue le rôle d'un vinyle. V. plus loin).

Dans l'étude théorique du naphtylène-disulfure 1,8 (méthode des orbitales moléculaires) on peut comme l'a fait H. C. Longuet-Higgins pour le thiophène ([46]) substituer à chaque $\ddot{S}$ un groupement — CH = CH —, étudier l'hydrocarbure ainsi obtenu et déduire de cette étude le diagramme du dérivé sulfuré initial par une méthode de perturbation. Dans le cas étudié cet hydrocarbure ainsi défini est non alternant et possède, par suite, un moment de résonance pure (cf. C. A. Coulson et R. S. Rushbrook, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1940, **36**, 1931). Si l'on admet maintenant : 1° que ce moment de non alternance est dirigé des vinyles vers le cycle, comme c'est le cas pour les fulvènes (G. Wheland et D. E. Mann, *J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 264) ; 2° que celui-ci subsiste, en conservant le même sens, lorsqu'on substitue à chaque CH = CH un $\ddot{S}$ — ce qui paraît *a priori* probable — alors il apparaît une cause supplémentaire à celles déjà données plus haut au faible moment du naphtylène-disulfure 1,8. On se propose de soumettre cette idée au calcul.

# ÉTUDE DES DÉPOTS ÉLECTROLYTIQUES EN SOLUTION TRSÈ DILUÉE (I)

par André COCHE
*le 13/3/51*

---

## I. INTRODUCTION

L'étude des dépôts électrolytiques de radioéléments ou d'éléments en solution très diluée (en utilisant des isotopes radioactifs comme indicateurs) permet d'approfondir le mécanisme des processus électrochimiques qui ont lieu aux très faibles concentrations et qui ne sont pas accessibles avec les corps stables. Comme les quantités qui entrent en jeu sont presque toujours insuffisantes pour former un dépôt correspondant à une couche monoatomique, on pourra recueillir des renseignements précieux sur les conditions ou les phénomènes qui jouent, semble-t-il, un rôle essentiel dans le stade initial du dépôt : état de surface, adsorption...

Les conclusions auxquelles on pourra aboutir dans ce domaine découlent en particulier des résultats expérimentaux tirés de la détermination du potentiel de décharge et de sa variation avec différents facteurs (concentration de la solution, nature de l'électrode...) ainsi que de l'étude de la cinétique du dépôt.

Une difficulté apparaît ici du fait que les méthodes électrochimiques habituelles ne peuvent être employées : en effet pour déterminer le potentiel de décharge d'un élément, on ne peut utiliser les courbes densité de courant-potentiel, car le courant transporté par les ions du radioélément ne représente qu'une infime partie du courant total traversant la cellule d'électrolyse.

On doit alors avoir recours à la méthode des potentiels de décomposition de 2e espèce, imaginée par Hevesy et Paneth (1) (*) : la quantité de radio-élément déposé à potentiel constant pendant un temps donné est déduite de la mesure du rayonnement émis. En répétant l'expérience à différents potentiels, on peut tracer la courbe donnant la vitesse de dépôt en fonction du potentiel de l'électrode. Elle présente une augmentation brusque pour une certaine valeur du potentiel correspondant au potentiel critique de décharge des ions. F. Joliot (2) a considérablement amélioré cette technique en utilisant un dispositif permettant de mesurer à chaque instant l'intensité du rayonnement émis par le radioélément déposé, donc de connaître l'importance du dépôt et de suivre d'une manière continue son évolution.

Rappelons rapidement les résultats obtenus par l'une ou l'autre de ces méthodes, se rapportant aux points suivants :

a) *Influence de la concentration du radioélément sur le potentiel critique.* — Si dans le cas du dépôt cathodique de Po, Mme Wertenstein (3) et plus tard Joliot (2) n'ont trouvé pratiquement aucune variation de potentiel critique quand la concentration varie dans le rapport 1 à 100, par contre Haïssinsky (4) a montré dans ses recherches systématiques sur RaE ou ThC + Bi, à des concentrations comprises entre $10^{-5}$N et $3.10^{-12}$N, que le déplacement de potentiel critique est bien celui auquel on doit s'attendre d'après la loi de Nernst.

Ultérieurement, G. Heal (5) a indiqué que le potentiel de dépôt de Po à $10^{-13}$N serait le même qu'à $10^{-8}$N. Enfin, Rogers et ses collaborateurs (6) ont constaté récemment dans le dépôt cathodique de Rd-Ag que la position de la courbe de décomposition ne varierait pas quand la dilution de la solution augmente au delà de $10^{-7}$M (celle-ci correspondant à la formation d'une couche monoatomique).

b) *Influence de la nature de l'électrode sur le potentiel critique.* — Les quelques expériences réalisées semblaient prouver que la nature de l'électrode n'influait pas sur le potentiel critique : dépôt cathodique de Po en milieu acide sur Au et Ag (7), dépôt cathodique de Bi sur Au et Ag (4). Une exception cependant avait été observée dans le dépôt cathodique de Po sur Pt (2,3) (*).

Depuis que nous avons commencé notre travail, Haenny et Mivelaz (8) d'une part, Rogers (6) d'autre part, ont signalé dans le dépôt cathodique de Rd-Zn

---

(*) La bibliographie sera donnée à la fin du 3ème mémoire.

(*) M. Haïssinsky (7) a noté dans le dépôt cathodique de Po en milieu alcalin des variations importantes du potentiel de décharge avec la nature de l'électrode, mais il s'agit ici de processus secondaires.

et Rd-Ag respectivement, des variations de potentiel critique avec la nature de l'électrode.

c) *Cinétique du dépôt.* — JOLIOT (2) a constaté qu'aux potentiels favorables au dépôt, la quantité de Po déposé à la cathode (en milieu acide) tend en fonction du temps, vers une limite qui augmente à mesure que le potentiel décroît. Des résultats analogues ont été obtenus dans le dépôt de Po (cathodique en milieu alcalin et anodique en milieu acide) (7) ainsi que dans le dépôt cathodique de Tc (9). La cinétique à différentes concentrations a été étudiée dans le cas du dépôt spontané de Po (10) et récemment de celui de Pa (11), mais dans un très petit domaine.

De cet exposé rapide, il ressort qu'à l'époque où ce travail a été entrepris, on pouvait conclure d'une part, que la variation de potentiel critique obéissait à la loi de Nernst jusqu'aux plus faibles concentrations étudiées et que ce potentiel ne semblait pas dépendre de la nature de l'électrode, d'autre part qu'il existait, pour chaque potentiel, une quantité maximum déposable, fonction de ce potentiel. L'explication de ces résultats se heurte à un certain nombre de difficultés comme nous allons le montrer brièvement.

Dès 1913, pour expliquer les résultats de HEVESY (12) sur le dépôt simultané des corps B et C (RaB + RaC par exemple), HERZFELD (13) a été amené à considérer le dépôt comme résultant de deux processus : décharge des ions sur la surface et dissolution des atomes déposés ; la vitesse de dissolution varie avec la quantité déjà déposée si le dépôt est insuffisant pour former une couche monoatomique. Un équilibre doit s'établir entre la quantité déposée $x_{max}$ qui correspondrait à une pression osmotique $\pi$ et la quantité restant en solution ($x_0 - x_{max}$) correspondant à une pression osmotique $p_0 - \pi$ ($p_0$ pression osmotique initiale). Le potentiel d'équilibre E est alors donné par la relation :

$$E = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{P'\pi}{p_0 - \pi} = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{P'x_{max}}{x_0 - x_{max}}$$

où P' est une constante et $n$ la valence de l'élément considéré. Les expériences de cinétique de JOLIOT ainsi que celles de FLAGG et BLEIDNER (9) confirment qualitativement l'hypothèse de HERZFELD, mais la loi n'est pas vérifiée quantitativement : d'après les résultats de JOLIOT en particulier, pour obtenir un accord quantitatif, le potentiel devrait être multiplié par un facteur de l'ordre de 0,1 (14).

L'indépendance du potentiel critique avec la nature du support est d'autre part, difficile à admettre du point de vue théorique. Écrivons (14), en effet, dans le cas d'un élément monovalent, le potentiel critique de décharge sous la forme d'une somme de 4 termes qui représentent les variations d'énergie libre (en négligeant les variations d'entropie correspondantes) dans les différentes étapes du passage d'ions hydratés en solution sous forme d'atomes sur l'électrode

$$E = H - I + \Phi - A$$

où E, potentiel d'électrode, mesure la variation d'énergie libre de cette réaction et où H représente l'énergie de déshydratation, I l'énergie d'ionisation, $\Phi$ l'affinité électronique du métal constituant l'électrode et A l'énergie d'adsorption de l'atome sur l'électrode.

Pour un même ion en solution, toutes conditions égales, la différence H — I (potentiel de neutralisation de GURNEY) ne change pas quel que soit le support. Donc, si le potentiel critique est le même pour deux cathodes différentes 1 et 2, cela signifie que l'on a :

soit : $A = \Phi$ pour chacun des métaux

soit : $\Delta A = A_1 - A_2 = \Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$.

Ces suppositions généralisées à tous les métaux sont *a priori* extrêmement peu probables, bien que les résultats de l'étude de l'adsorption de Cs sur W aient conduit LANGMUIR et KINGDON (15) à identifier dans ce cas, A et $\Phi$.

L'hypothèse d'une décharge sur une surface située à une certaine distance de l'électrode, ne faisant pas intervenir la nature de cette dernière, pourrait être une explication séduisante (bien que la signification physique de cette surface intermédiaire n'ait pas été précisée) et a été envisagée par plusieurs électrochimistes, en particulier par GURNEY (16) qui a pu expliquer ainsi certains résultats concernant la surtension d'hydrogène (17) (mais il ne tient pas compte de l'énergie d'adsorption (18, 19)).

Aucune de ces tentatives ne permet de rendre compte d'une manière satisfaisante des résultats expérimentaux rappelés plus haut. Les expériences de volatilisation et de dissolution électrochimique des radioéléments (20, 7), qui montrent que l'énergie de liaison de l'atome déposé au support varie d'un point à l'autre, conduisent à considérer outre la nature, l'état et la structure de la surface. M. HAÏSSINSKY (14) développant une hypothèse émise par ERDEY-GRUZ et VOLMER (21) a suggéré que les modalités du dépôt sont fixées par la présence de centres actifs sur l'électrode. En admettant avec ERDEY-GRUZ et VOLMER que le phénomène de fixation de l'atome déchargé sur l'électrode détermine la marche du dépôt et en fai-

sant intervenir avec AUDUBERT [22] les énergies d'activation de décharge et du processus inverse, l'ionisation, HAÏSSINSKY [14, 23] interprète les faits observés de la manière suivante ; il considère que :

1° dans la formation d'une couche monoatomique, l'énergie d'activation de décharge W varie avec le degré de recouvrement de la surface ; elle est d'autant plus élevée qu'il s'agit d'un centre moins actif. Représentons (fig. 1) les courbes d'énergie potentielle (en fonction de la distance) de l'ion en solution (courbe 1) et de l'atome déchargé sur l'électrode (courbe 2) ; si (2') de même allure que (2) correspond à un centre moins actif, l'énergie d'activation de décharge est $A_1C_1 > A_1B_1$, tandis que l'énergie d'activation d'ionisation W' varie peu.

2° quel que soit le métal constituant l'électrode, il existe quelques centres actifs pour lesquels la condition de LANGMUIR et KINGDON ($A \doteq \Phi$) est réalisée.

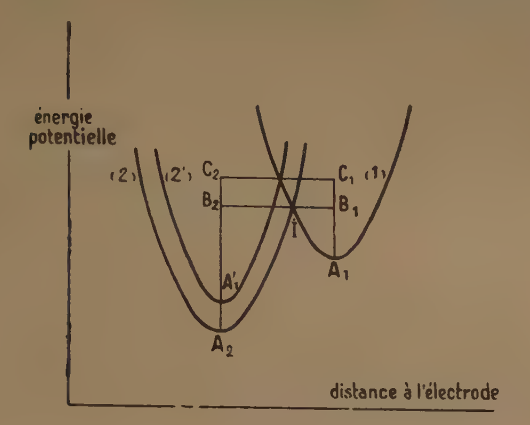



Fig. 1.

S'il en est ainsi, le début du dépôt, et par conséquent le potentiel critique, ne dépendront pas de la nature de l'électrode et ce dernier variera en fonction de la concentration suivant la loi de Nernst.

D'autre part, l'arrêt du dépôt à chaque potentiel traduirait la saturation des centres actifs sur lesquels, avec cette énergie d'activation, la décharge est possible. Si l'on augmente la polarisation (c'est-à-dire l'énergie d'activation), la décharge peut avoir lieu sur de nouveaux centres moins actifs et en plus grand nombre, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt. En partant de l'équation d'AUDUBERT [22] donnant la vitesse de dépôt (appliquée aux conditions d'équilibre) et en tenant compte du fait que la concentration superficielle des atomes sur l'électrode est variable, HAÏSSINSKY montre que le désaccord entre les résultats expérimentaux de cinétique et la loi de Herzfeld pourrait être dû : soit au fait que la somme des coefficients de transfert $\alpha + \beta$ est inférieure à 1 [24], soit à une augmentation de W au cours du dépôt, comme il a été indiqué plus haut.

Les faits expérimentaux étaient dans certains cas (influence du support, expérience de cinétique) en trop petit nombre pour permettre d'énoncer des lois générales, aussi était-il nécessaire d'entreprendre d'autres recherches avant d'essayer de préciser les points traités ci-dessus.

Dans les 2e et 3e parties, nous examinerons les expériences effectuées en vue de la compréhension de l'influence de la nature de l'électrode et de la concentration de la solution. Nous décrirons dans la 4e partie l'appareil permettant de maintenir automatiquement le potentiel d'une électrode constant par rapport à une électrode de référence ; il a été utilisé dans l'étude de la cinétique du dépôt de RaE qui fera, avec l'interprétation des résultats, l'objet de la dernière partie.

Cette étude a été exécutée au Laboratoire Curie de l'Institut du Radium de Paris. Je tiens à remercier Mme I. JOLIOT-CURIE d'avoir bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire. J'exprime toute ma reconnaissance à M. HAÏSSINSKY, qui m'a proposé ce travail et n'a cessé pendant sa réalisation de me prodiguer ses conseils et ses encouragements bienveillants.

## II. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTRODE SUR LE POTENTIEL CRITIQUE

En raison du petit nombre de recherches effectuées sur cette question, il était indispensable d'entreprendre des déterminations depotentiels critiques d'autres corps radioactifs sur divers métaux.

**A) Potentiel critique de dépôt de Po sur Mo, W, Ta.** — L'étude de l'influence de la nature du support sur le potentiel critique ne peut être effectuée dans le cas de Po qu'avec un très petit nombre de métaux : en effet, il est vraisemblable d'admettre, en particulier d'après le comportement des sels de Po vis-à-vis de divers réducteurs [25], que son potentiel normal est voisin de celui de Ag (*) ; il en résulte qu'en dehors de Pt, Au et Ag, peu de métaux ont, en solution acide, des potentiels spontanés assez positifs pour être polarisés suffisamment négativement.

---

(*) Po n'ayant pas d'isotope stable, son potentiel normal n'a été déterminé que par extrapolation des résultats obtenus par la méthode de HEVESY et PANETH aux grandes dilutions.

*a*) Nous avons, en collaboration avec M. Haïssinsky [26] étudié le dépôt cathodique de cet élément à la concentration $10^{-9}$ N en solution nitrique 0,3 N sur molybdène, tungstène et tantale, par la méthode d'Hevesy et Paneth. Le potentiel de la cathode par rapport à l'électrode de référence (*) était maintenu constant à l'aide d'un montage potentiométrique et mesuré au moyen d'un potentiomètre. La quantité déposée à la cathode était déduite de la mesure du courant d'ionisation dû au rayonnement α de Po dans une chambre d'ionisation associée à un électromètre à quadrants et à un quartz piézo-électrique.

Nous avons employé pour chaque expérience 10 cm³ de solution (contenant 3 U. E. S.) de Po soigneusement purifié et dosé par la méthode des gouttes. La solution était agitée par rotation de la cathode (150 tours /minute environ). Ta et Mo étaient utilisés sous forme de lames polies, W sous forme de cylindres de même aire (1,2 cm²), l'anode étant constituée par une petite lame d'or. Par suite des potentiels spontanés de ces métaux dans la solution étudiée, nous avons dû, pour obtenir des potentiels suffisamment positifs, recourir parfois à divers artifices : dans le cas de Mo, addition de traces d'acide molybdique, et pour Mo et W inversion des polarités des électrodes ; avec les électrodes de Ta, nous avons, soit laissé séjourner plus ou moins longtemps la lame dans une solution nitrique de même acidité et inactive, soit polarisé l'électrode cathodiquement dans la solution avant l'introduction de Po. Dans une étude ultérieure sur l'électrochimie de Ta effectuée en collaboration avec M. Haïssinsky et M. Cottin [27], nous avons en effet montré que, contrairement à ce qui se passe en solution fluorhydrique, le potentiel spontané de Ta en milieu nitrique, chlorhydrique ou sulfurique évolue avec le temps vers les valeurs plus positives, ce qui conduit à penser qu'il y a formation d'une couche d'oxyde. Nous avons constaté d'autre part que, si on constitue une pile avec Ta et un deuxième métal plongeant dans une solution $H_2SO_4$, $HNO_3$ ou HCl, Ta prend le potentiel de son partenaire, que celui-ci soit plus noble ou plus vulgaire. Si enfin l'électrode de Ta d'une pile Ta-Pt en milieu nitrique ou chlorhydrique est polarisée cathodiquement (courant de l'ordre de 1 mA /cm²), elle prend, dès la coupure du circuit extérieur, le potentiel de Pt et les 2 électrodes peuvent alors garder leurs potentiels égaux pendant très longtemps (plus de 10 heures). Une polarisation cathodique a donc pour effet d'ennoblir considérablement Ta s'il reste après la polarisation, en contact électrolytique avec la deuxième électrode plus noble. Ces résultats sont liés à la passivité de Ta dans les solutions autres que fluorhydriques.

Par ces différents procédés, nous avons pu couvrir des domaines de potentiels assez larges (de + 0,80 v à — 0,30 v pour Ta par exemple).

Les courbes (fig. 2) donnant le pourcentage de polonium déposé au bout d'une heure en fonction du potentiel mesuré par rapport à l'électrode de calomel saturée font apparaître les résultats suivants :

— sur Mo, comme dans les expériences sur Pt de Mme Wertenstein [3] on observe des dépôts importants et peu reproductibles à tous les potentiels avec toutefois un minimum, mal défini d'ailleurs, à + 0,15 v environ.

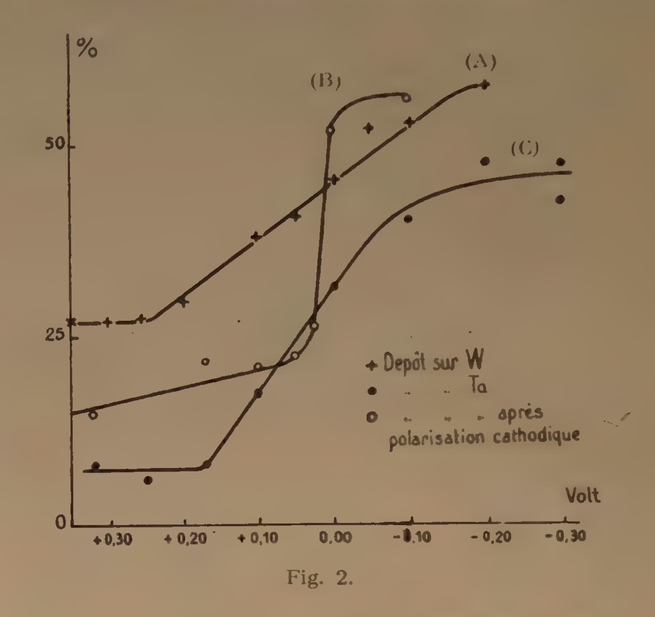


Fig. 2.

— sur W (courbe A), le dépôt est, pour les valeurs les plus positives du potentiel, indépendant de celui-ci et de l'ordre de 30 % ; à partir de + 0,23 v, il croît assez lentement et il en résulte une courbe très étalée.

— la courbe de décomposition avec Ta (courbe B) présente un potentiel critique à + 0,18 v. Si enfin, l'électrode de Ta est polarisée au préalable cathodiquement, pendant une heure environ (courant de l'ordre de 10 μ A), l'allure de la courbe (C) est modifiée : d'une part on constate une augmentation très rapide du pourcentage déposé à + 0,05 v, d'autre part contrairement à ce qui a été trouvé en l'absence de polarisation cathodique, on observe ici, aux potentiels supérieurs au potentiel critique (+ 0,05 v) une augmentation lente du pourcentage qui atteint 20 % environ à + 0,05 v.

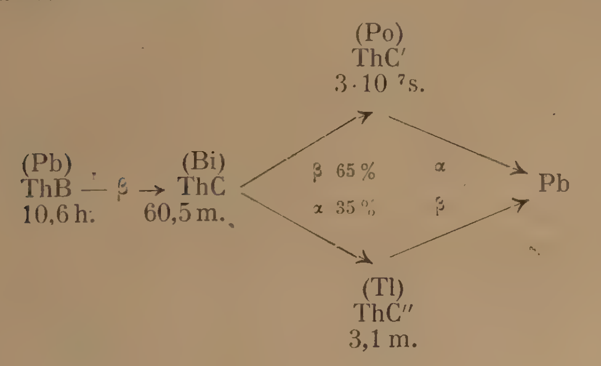
(*) Dans toutes nos expériences, électrode de calomel saturée par rapport à laquelle nous donnons les valeurs des potentiels.

Avec W et Ta (et pour ce dernier métal avec ou sans polarisation cathodique préalable), les potentiels critiques de Po sont donc nettement plus négatifs que celui (+ 0,38 v) obtenu sur Au par HEVESY et PANETH et retrouvé par différents auteurs. Ces résultats ne permettent cependant pas de tirer des conclusions certaines sur l'influence de la nature du support sur le potentiel critique, par suite de l'existence avec les métaux étudiés de processus secondaires liés à leur passivité et qui peuvent modifier la marche du dépôt : dans le cas de Ta en particulier, le dépôt s'effectue sur une surface partiellement recouverte d'oxyde.

*b*) Au cours de l'étude de l'influence de la concentration sur le potentiel critique (voir 3e partie), nous avons tracé les courbes de décomposition de Po à $10^{-13}$ N sur Au et Ag : le potentiel de dépôt sur Ag est déplacé de 0,10 v environ vers les valeurs négatives par rapport à celui sur Au.

**B) Potentiel critique de dépôt de Pb sur divers métaux à $10^{-10}$N.** — Nous avons alors repris l'étude de l'influence de la nature de l'électrode avec un radioélément susceptible d'être déposé cathodiquement sur un assez grand nombre de métaux. Nous avons choisi ThB : comme isotope de Pb, il a un potentiel normal bien connu et il est d'autre part beaucoup plus électropositif que Po. Par suite de cette dernière propriété, son potentiel critique aux faibles concentrations sera suffisamment négatif (par exemple à $10^{-10}$N, 0,65 v environ par rapport à l'électrode de calomel saturée) pour que des métaux tels que Cu, Bi, Ni et Ta outre Au, Ag et Pt puissent être facilement polarisés cathodiquement jusqu'à cette valeur.

Toutefois la détermination de la quantité de ThB déposé présente des complications ici, du fait que les descendants radioactifs de ThB sont toujours présents dans ses solutions, soit qu'ils se déposent en même temps que lui dans la préparation de la source par activation, soit qu'ils se forment par décroissance radioactive. Considérons en effet, la filiation radioactive de ThB :




ThC isotope de Bi et ThC′ isotope de Po, plus nobles que le plomb, se déposeront dans les électrolyses en même temps que ce dernier. Même si les rayons α de ThC et ThC′ sont absorbés par l'électrode suffisamment épaisse, on mesurerait cependant à chaque instant, si on utilisait la technique de JOLIOT, en même temps que le rayonnement β de ThB, ceux de ThC et de ThC″, de plus grande énergie et qui, par suite, ne peuvent être supprimés par absorption. C'est pour cette raison que nous n'avons pu, bien qu'elle présente des avantages certains de commodité et de rapidité, suivre la méthode de JOLIOT et que nous nous sommes contentés d'employer celle d'HEVESY et PANETH en opérant de la manière suivante.

A la fin de l'expérience, les électrodes sont lavées et séchées et la solution d'électrolyse portée à sec dans un verre de montre de grand diamètre. On détermine à la chambre P, au bout d'un temps suffisant pour que l'équilibre de régime soit atteint, l'activité de la cathode, de l'anode et du verre de montre dans des conditions toujours identiques. ThC déposé sur les électrodes a pratiquement disparu et le rayonnement β mesuré à la cathode est dû à ThB restant et à ThC + ThC″ formés à partir de ce dernier.

Si $\lambda_B$, $\lambda_C$, $\lambda_{C''}$, $N_B$, $N_C$, $N_{C''}$ sont pour ThB, ThC et ThC″ respectivement les constantes radioactives et les nombres d'atomes présents au moment de la mesure, l'expression du courant d'ionisation dû au dépôt cathodique peut être mise sous la forme :

$$I_{cath.} = k_1\lambda_B N_B + 0{,}65\, k_2\lambda_C N_C + k_3\lambda_{C''}N_{C''}.$$

Comme l'équilibre de régime est réalisé, on a :

$$\frac{\lambda_C N_C}{\lambda_B N_B} = \frac{\lambda_C}{\lambda_C - \lambda_B} = 1{,}1$$

$$1{,}1\, \lambda_B N_B = 1{,}1\, \lambda_B N_{B_0} e^{-\lambda_B t} = \lambda_C N_C = \frac{\lambda_{C''}N_{C''}}{0{,}35}$$

où $N_{B_0}$ représente le nombre d'atomes de ThB présents sur l'électrode à la fin de l'électrolyse, 0,35 le rapport d'embranchement ThC → ThC″ et $t$ le temps écoulé entre la fin de l'électrolyse et l'instant de la mesure.

D'où :

$$I_{cath.} = \lambda_B N_{B_0} e^{-\lambda_B t}\,(k_1 + 1{,}1.0{,}65\, k_2 + 1{,}1.0{,}35\, k_3).$$

Les courants d'ionisation dus au dépôt anodique et à la solution sont donnés par des expressions analogues ($N_{B_0}$ étant remplacé par $N'_{B_0}$ et $N''_{B_0}$, nombre d'atomes de ThB sur l'anode et dans la solution à la fin de l'expérience).

Le rapport :

$$\frac{I_{cath.}}{I_{cath.} + I_{an.} + I_{sol.}} = \frac{N_{B_0}}{N_{B_0} + N'_{B_0} + N''_{B_0}}$$

donnera donc le pourcentage de ThB déposé à la cathode.

*Préparation des solutions, marche d'une expérience.* — ThB est obtenu par la méthode habituelle d'activation d'une lame d'or placée dans un champ électrique au-dessus d'une source de mésothorium I. Les différents produits de filiation de Tn se déposent sur la feuille d'or. Le dépôt actif est ensuite dissous dans l'acide acétique concentré. Cette solution est portée à sec et on reprend le résidu invisible par l'acide acétique 0,1N (de préférence à l'acide nitrique par exemple afin de diminuer le dépôt anodique du plomb sous forme de peroxyde ([28])). Pour chaque électrolyse, on utilisait 10 cm³ de solution acétique 0,1 N contenant toujours la même quantité $q_B$ de ThB ou ce qui revient au même quand l'équilibre de régime est réalisé (7 heures environ après la fin de l'activation), la même quantité $q_C$ de ThC ; on a en effet :

$$\lambda_C N_C = 1,1\ \lambda_B N_B = \frac{\lambda_{C'} N_{C'}}{0,65}$$

ou

$$q_B = \frac{q_C}{1,1}\frac{\lambda_C}{\lambda_B} \simeq 9,5\ q_C.$$

Par la méthode habituelle des gouttes, en mesurant le courant d'ionisation dû au rayonnement α de ThC et ThC′, on pouvait obtenir une valeur de la quantité de ThC en solution. En effet, si les rayons α de ThC′ étaient totalement absorbés dans la chambre, on aurait pour expression du courant d'ionisation dans l'angle solide 2π :

$$I = (0,35\ k\lambda_C N_C + k'\lambda_{C'} N_{C'}) = \lambda_C N_C (0,35\ k + 0,65\ k')$$

$$I = \frac{1}{2}\frac{\lambda_C q_C \mathfrak{N} e}{A}(0,35\ \nu + 0,65\ \nu')$$

avec ν et ν′ nombres de paires d'ions produites par une particule α de chacun des deux corps (ν = 173.000′ ν′ = 251.000) ; 𝔑 nombre d'Avogadro et A poids atomique de ThC.

On trouve qu'un courant de 1 U. E. S. correspondrait à $0,34.10^{-13}$ g de ThC soit $0,32.10^{-12}$ g de ThB. En réalité, du fait que la profondeur de la chambre d'ionisation n'est que de 50 mm alors que le parcours de ThC′ est 86,1 mm, la quantité de ThC correspondant dans ces conditions à un courant de 1 U. E. S. est plus grande que celle qui vient d'être indiquée et égale à $0,59.10^{-13}$ g de ThC, soit $0,56.10^{-12}$ g de ThB.

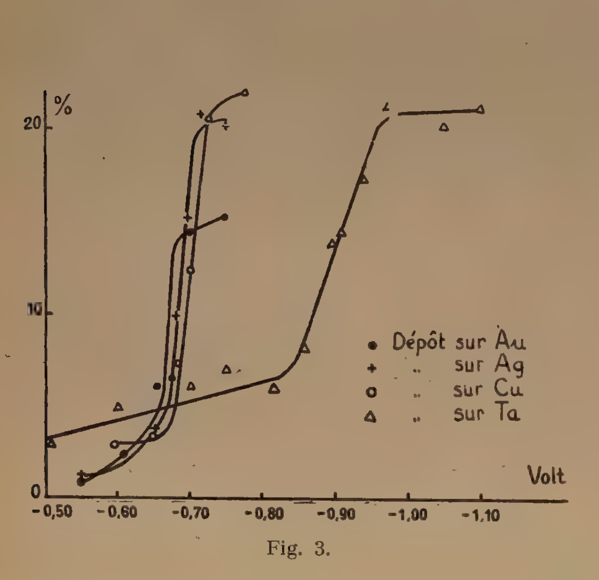



Fig. 3.

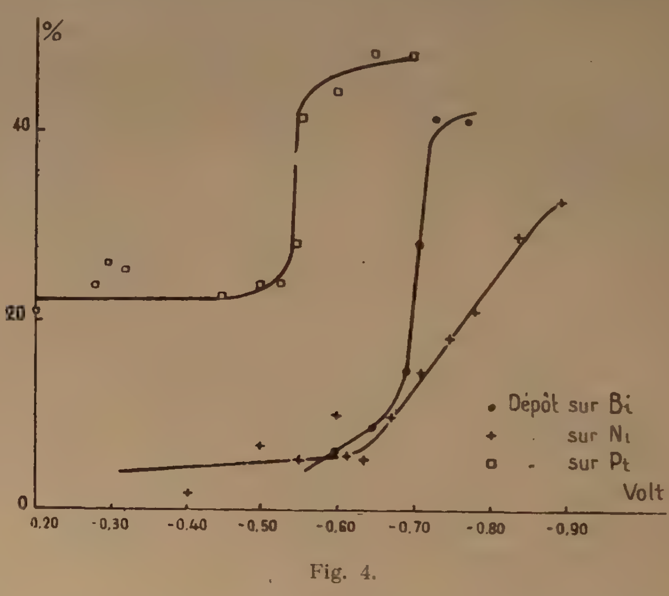



Fig. 4.

Pour chaque expérience, la quantité de ThB utilisée était environ $1,34.10^{-10}$ g dans 10 cm³, ce qui représente une concentration $1,25.10^{-10}$ N.

Les différentes cathodes avaient une aire égale à 2 cm² et l'anode était constituée par une petite lame d'or. Les électrodes d'Au et Pt étaient avant chaque expérience lavées à l'acide nitrique concentré et bouillant, celles d'Ag, Cu, Ni, Bi, Ta soigneusement polies au papier émeri très fin et lavées (pour les 4 premiers métaux une lame nouvelle était utilisée pour chaque électrolyse). La durée des expériences était dans tous les cas de 2 heures, le potentiel de la

cathode était maintenu constant et mesuré de la même façon que dans le cas de Po. L'agitation de la solution était réalisée par rotation de la cathode (150 tours /minute environ). A la fin du dépôt les électrodes étaient lavées, séchées et le pourcentage déterminé suivant la méthode indiquée plus haut.

*Résultats expérimentaux* [29]. — Les courbes des figures (3) et (4) représentent le pourcentage de ThB déposé en fonction du potentiel par rapport à l'électrode de calomel saturée :

— sur Au, Ag, Cu ainsi que sur Bi, on obtient respectivement pour valeurs des potentiels critiques — 0,66 v ; — 0,655 v ; — 0,665 v et — 0,675 v, toutes en bon accord avec la valeur — 0,665 v calculée à partir du potentiel normal de Pb par la loi de NERNST pour la concentration $10^{-10}$N. Les pourcentages maxima déposés, du même ordre sur Au, Ag et Cu (15 à 20 %) sont beaucoup plus importants sur Bi (40 %) ; par contre les courbes ont sensiblement la même largeur ; pour ces quatre métaux, la nature du support n'influe par conséquent que sur la position du palier supérieur de la courbe.

— sur Ni, la courbe est sensiblement modifiée : aux potentiels supérieurs à — 0,65 v, les résultats sont assez mal reproductibles ; au delà, on observe une augmentation du dépôt, mais beaucoup moins rapide que dans les cas précédents.

— sur Ta, le dépôt croît très lentement de — 0,50 v à — 0,85 v, puis rapidement au delà ; la courbe présente une grande analogie avec celle tracée dans le cas du dépôt de Po sur ce métal et fait ressortir un déplacement du potentiel critique dans le même sens (surtension) et du même ordre de grandeur (0,18 v).

— sur Pt, une quantité importante (25 % environ) et sensiblement indépendante du potentiel se dépose entre — 0,20 v et — 0,52 v. Au-delà le dépôt augmente brusquement ; il a donc lieu comme celui de Po sur Pt à des potentiels plus positifs que le potentiel critique (sous-tension).

**C) Potentiel critique de Bi sur Au, Pt, Ta à $10^{-13}$ N.** — Nous avons enfin étudié par la même méthode le dépôt de ThC sur Au, Pt et Ta à la concentration $10^{-13}$N. Le dépôt actif était dissous dans l'acide nitrique concentré, la solution portée à sec et le résidu invisible repris par $NO_3H$, 1,0 N, afin d'avoir une solution suffisamment acide pour éviter l'hydrolyse de Bi. Ici encore ThB et les dérivés de ThC sont présents dans les solutions ; ceci n'entraîne pas de difficultés dans ce cas : ThA et ThC′ n'interviennent pas par suite de leurs vies très brèves ; ThC″, isotope du thallium, beaucoup plus vulgaire que Bi ne se dépose pas ; il en est de même de ThB sur Au et Ta. Nous avons vu toutefois que sur Pt, ThB se dépose en faible quantité aux potentiels de l'ordre de — 0,25 v, mais ce dépôt n'intervient dans les mesures que par son rayonnement $\beta$, la quantité de ThC provenant de la désintégration de ThB sur l'électrode étant trop petite pour entraîner des perturbations. Par contre, du fait de la présence de ThB en solution, l'activité de cette dernière décroît avec la période 10,6 heures au lieu de 60,5 minutes, ce qui constitue un avantage appréciable.

Le pourcentage de ThC déposé était déduit de la mesure du rayonnement $\alpha$. La durée des expériences étant au moins de l'ordre de grandeur d'une période (1 heure sur Ta et Pt, 1 heure 1 /2 sur Au), il faudrait tenir compte du fait que ThC déposé au début de l'électrolyse a en partie disparu à la fin de cette dernière. La vitesse de dépôt mesurée est, en effet, fonction de 2 processus opposés : augmentation du dépôt au cours de l'électrolyse et diminution de la quantité déposée par décroissance radioactive. Mais si les électrolyses sont de même durée, il n'y a pas lieu, comme l'a montré M. HAÏSSINSKY [4], de tenir compte du deuxième phénomène puisqu'il affecte toutes les mesures dans les mêmes proportions.

La marche d'une expérience était la même que dans le cas de ThB. Toutefois, dans le cas du dépôt sur Au, nous avons polarisé au préalable les électrodes pendant 1 heure 1 /2 avec un courant de l'ordre de 50 $\mu$A, dans une solution de même acidité, mais inactive, comme le recommande M. HAÏSSINSKY [4] pour éviter la formation du dépôt qu'il a observé aux potentiels plus positifs ou voisins du potentiel critique.

Les courbes (fig. 5) donnant le pourcentage de ThC déposé sur Au et Pt en fonction du potentiel cathodique font ressortir les résultats suivants :

— sur Au, la valeur du potentiel critique observé (— 0,265 v) est en bon accord avec celle (— 0,275 v) calculée par la loi de NERNST à partir du potentiel normal de Bi. Ceci constitue une extension des expériences systématiques de M. HAÏSSINSKY en vue de vérifier la validité de la loi de NERNST aux très grandes dilutions (*).

— sur Pt, comme avec les autres radioéléments étudiés, le dépôt se produit à des potentiels plus positifs que le potentiel critique, augmentant lente-

(*) J. DANON et M. HAÏSSINSKY [30] ont constaté récemment, à la concentration $2.10^{-16}$ N, un dépôt de ThC sur Au à des potentiels plus positifs que le potentiel critique. En polarisant préalablement la cathode, ce phénomène disparaît. Ils ont alors obtenu un potentiel critique qui coïncide avec celui calculé par la loi de NERNST.

ment d'abord jusqu'à — 0,10 v, plus rapidement ensuite.

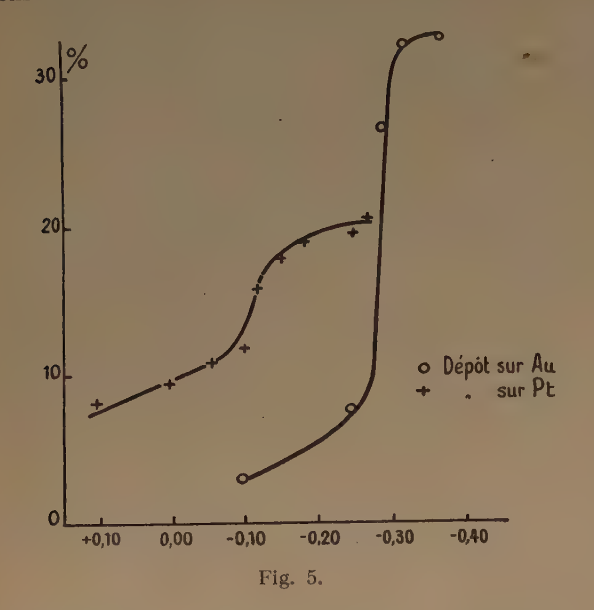



Fig. 5.

Enfin, sur Ta, le dépôt très faible ne commence qu'à — 0,35 v ; au delà on observe une lente augmentation.

L'ensemble des expériences qui viennent d'être décrites, montre que le potentiel critique peut être déplacé vers les valeurs, soit plus positives (soustension), soit plus négatives (surtension). On constate que le sens de déplacement est, pour un même support, le même avec les trois radioéléments étudiés. Il nous semble intéressant de rapprocher ce fait des résultats de la volatilisation des radioéléments sur divers métaux (bien qu'ils soient en très petit nombre). Le tableau ci-dessous donne les températures, en degrés C, de début de volatilisation de Po, ThB et ThC déposés sur Au ou Pt ([20], [31]).

| Support | Po | ThB | ThC |
|---|---|---|---|
| Au . . . . . . . . . . . . . | 250 | 650 | 675 |
| Pt . . . . . . . . . . . . . | 350 | 700 | 700 |

Il apparaît que la température d'arrachement, donc l'énergie de liaison d'un radioélément avec le support varie avec ce dernier. Les trois radioéléments commencent à se vaporiser à des températures toujours plus grandes sur Pt que sur Au, comme si les atomes radioactifs étaient plus fortement liés à la surface de Pt sur lequel le dépôt électrochimique a lieu plus facilement.

La nature du métal constituant l'électrode peut donc influer fortement, au moins dans le cas de solutions très diluées, sur le potentiel critique. Pour la détermination du potentiel normal inconnu d'un élément, il faut donc utiliser avec prudence les résultats des mesures de potentiel critique, à cause des erreurs qu'on pourrait introduire, avec certains systèmes tout au moins.

## III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LE POTENTIEL CRITIQUE

**A) Potentiel critique de Po à $10^{-13}$ N.** — Nous avons repris, en collaboration avec M^me^ Faraggi, M. Haïssinsky et P. Avignon, les expériences de Heal ([5]) de détermination du potentiel critique du dépôt cathodique de Po à $10^{-13}$ N. Rappelons brièvement les résultats de cette étude publiée par ailleurs([32]) Le potentiel critique de Po sur Au est déplacé, en sens inverse de celui prévu par la loi de Nernst, de 0,17 V par rapport à la valeur à $10^{-9}$ N. Contrairement à ce qui a été observé à cette dernière concentration par différents auteurs ([33]), le potentiel critique à $10^{-13}$ N dépend de l'acidité de la solution et de l' « histoire » de l'électrode (traitement préalable, polarisations successives). Dans le dépôt cathodique sur Ag, le déplacement du potentiel critique est moins marqué que sur Au.

L'examen photographique de ces dépôts sur Au à l'aide des plaques utilisées en physique nucléaire a mis en évidence un raccourcissement important des trajectoires des rayons α de Po dans la gélatine. L'état de surface de l'électrode joue, semble-t-il, un rôle prépondérant dans ce phénomène. A nombre égal d'atomes de Po (de l'ordre de $5.10^{-5}$ U. E. S. /cm²) sur l'électrode, le raccourcissement est beaucoup moins important si le dépôt a été obtenu à partir d'une solution plus concentrée ($10^{-9}$ N). Enfin l'examen d'un dépôt de $5.10^{-2}$ U. E. S. /cm² (soit $10^3$ fois plus grand que les précédents) ne fait apparaître aucun raccourcissement.

Ces raccourcissements de parcours ne peuvent s'expliquer que par une pénétration d'une fraction des atomes déposés dans le métal qui absorbe partiellement les rayons α (il ne peut s'agir d'une diffusion de Po dans le support, celle-ci étant pratiquement nulle à la température ordinaire ([34])). Nous avons conclu que les premiers atomes déposables se fixent sur les points les moins saturés de la surface qui peuvent être identifiés avec les centres actifs, interprétation en accord avec les résultats de l'étude électrochimique.

**B) Potentiel critique de Bi sur Au à différentes concentrations.** — Nous décrirons plus loin les expériences et nous donnerons les résultats concernant la cinétique du dépôt de RaE sur Au aux trois concentrations : $3.10^{-7}$, $10^{-8}$ et $10^{-12}$ N. De cette étude nous avons déduit les pourcentages déposés à

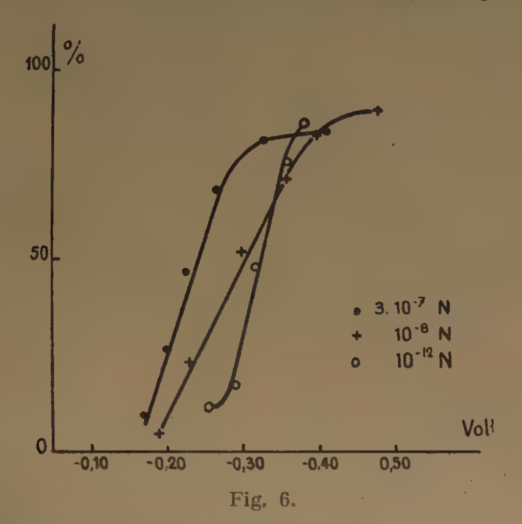



Fig. 6.

l'équilibre à chaque potentiel, ce qui nous a permis de tracer les courbes de décomposition à ces trois concentrations (fig. 6).

Les potentiels critiques ainsi obtenus : — 0,155 V, — 0,175 V, — 0,27 V par rapport à l'électrode de calomel saturée, à $3.10^{-7}$, $10^{-8}$ et $10^{-12}$ N respectivement, sont en bon accord avec ceux — 0,15 V, — 0,18 V, — 0,255 V calculés par la loi de NERNST à partir du potentiel normal de Bi. M. HAÏSSINSKY (4) dans ses expériences de détermination du potentiel critique de Bi aux concentrations comprises entre $10^{-5}$ et $3.10^{-12}$ N avait déjà observé que les valeurs trouvées expérimentalement coïncidaient avec celles calculées : du fait que ces électrolyses étaient de courte durée (15 à 30 minutes), il résulte que la valeur du potentiel critique n'est pratiquement pas affectée par la durée des dépôts considérés. Ce fait sera d'ailleurs illustré par les courbes tracées lors de l'étude de la cinétique du dépôt de RaE.

D'après les travaux de ROGERS et ses collaborateurs (6), $E_{50\%}$, potentiel auquel la moitié de la quantité initiale en solution est déposée, ainsi que la position de la courbe de dépôt sont, dans le dépôt de Rd-Ag sur Pt, indépendants de la concentration tant qu'il s'agit d'une couche monoatomique. La figure 6 donne pour valeurs de $E_{50\%}$ : — 0,24 v, — 0,30 v, et — 0,325 v à $3.10^{-7}$, $10^{-8}$ et $10^{-12}$N (*) et montre que les trois courbes sont nettement distinctes. Mais la variation de $E_{50\%}$ entre $10^{-8}$ et $10^{-12}$ N étant beaucoup plus petite que celle du potentiel critique, il s'en suit que la largeur de la courbe à $10^{-12}$N est plus petite qu'à $10^{-8}$N et $3.10^{-7}$N. Ceci revient à dire qu'à $10^{-12}$N le processus électrochimique se produit dans un intervalle énergétique beaucoup plus petit.

Nous avons enfin cherché la variation avec la concentration de la quantité déposée à des potentiels équidistants, à chaque concentration, du potentiel critique. Dans ce but, nous avons porté (fig. 7) log $x$ ($x$ quantité déposée à l'équilibre) en fonction de log. $(x_0 - x)$ ($x_0 - x$ quantité restant en solution à l'équilibre) à des potentiels plus négatifs que le potentiel critique de 0,03, 0,06 et 0,09 v. Les points représentatifs s'alignent sensiblement sur des droites parallèles. Bien que nous ne disposions que de 3 séries d'expériences, il semble, étant donné le grand domaine de concentration intéressé, que la variation de la quantité déposée avec la concentration doive être représentée par l'équation :

$$\log \cdot x = m \log \cdot (x_0 - x) + p$$

où $m$ a la valeur 0,95.

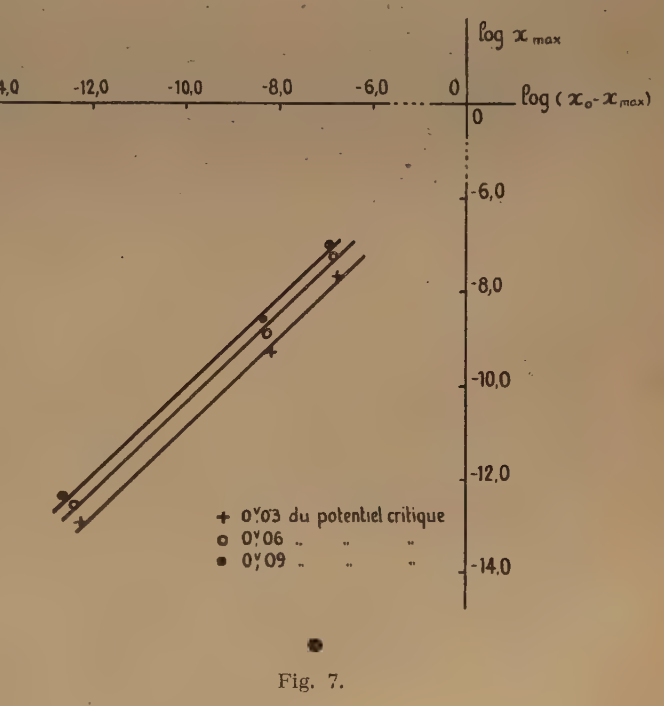



Fig. 7.

(*) Un dépôt total à $3.10^{-7}$ N serait voisin d'une couche monoatomique.

La quantité de Bi déposée varierait donc en fonction de la quantité en solution suivant une isotherme de Freundlich.

**C) Variation du potentiel de dépôt de Pb sur Pt avec la concentration.** — Nous avons constaté plus haut que le dépôt de ThB sur Pt à $10^{-10}$N avait lieu pour des potentiels beaucoup plus positifs que sur Au, métal pour lequel le potentiel critique coïncide avec celui déduit par extrapolation du potentiel normal. Pour déterminer l'influence de la concentration sur ce phénomène, nous avons tracé les courbes de dépôt dans un domaine de concentration s'étendant de $10^{-2}$N à $10^{-8}$N.

ThB a été utilisé comme indicateur dans des solutions d'acétate de plomb dans $CH_3COOH$ 0,1N, préparées par dilutions successives.

L'évaluation de la quantité déposée était effectuée de la même manière que dans les expériences relatives à ThB déjà décrites et la technique expérimentale était identique. La durée des expériences était dans tous les cas de 2 heures. Les résultats donnent lieu aux observations suivantes :

1° Les courbes de la figure 8 sur lesquelles on a porté

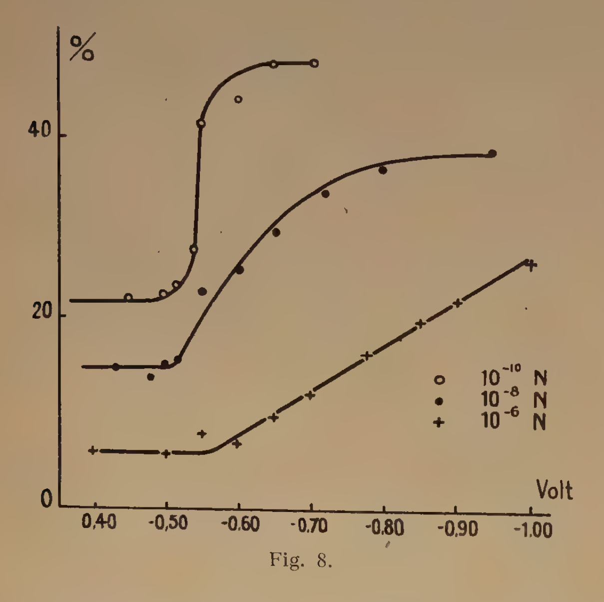



Fig. 8.

les pourcentages déposés en fonction du potentiel montrent qu'aux trois concentrations $10^{-10}$, $10^{-8}$ et $10^{-6}$N, le pourcentage déposé est, pour les valeurs les plus positives du potentiel, indépendant de ce dernier et dans les deux premiers cas, relativement important (22 et 15 %). Il croît ensuite à partir de valeurs voisines — 0,52 v à $10^{-10}$N, — 0,50 v à $10^{-8}$N, — 0,55 v à $10^{-6}$N. Pour les deux premières concentrations, on observe donc une sous-tension de 0,15 v et 0,10 v respectivement ; pour la troisième au contraire, l'augmentation du dépôt a lieu sensiblement au potentiel déduit du potentiel normal àl'aide de la loi de Nernst.

Il faut remarquer que malgré ces analogies, la forme des courbes est différente : celle à $10^{-6}$N est très étalée alors que la largeur de celle à $10^{-10}$N est très petite.

2° Tout autre est le comportement du système Pb-Pt en solution $3.10^{-5}$ à $10^{-2}$N. Nous avons tracé les courbes de décomposition pour les concentrations $3.10^{-5}$, $10^{-4}$, $5.10^{-4}$ et $10^{-2}$N et nous avons constaté une surtension qui diminue en même temps que la dilution, de 0,17 v pour $3.10^{-5}$N à 0,015 v à $10^{-2}$N.

Si on considère qu'un dépôt de 5 % sur une surface de 1 cm² à partir d'une solution $10^{-5}$N correspond approximativement à la formation d'une couche monoatomique de Pb, on voit que la région de transition entre les deux types de phénomènes observés dans le dépôt de Pb sur Pt, se situe au voisinage de la concentration à partir de laquelle le dépôt d'une couche monoatomique est possible. L'allure de la courbe de décomposition à $10^{-5}$N est particulière et confirme cette observation : après une augmentation lente à — 0,50 v, suivie d'un palier, le dépôt croît rapidement à — 0,75 v environ.

Le dépôt de Pb sur Pt entre $10^{-6}$ et $10^{-10}$ N est à rapprocher de celui de Ag sur Pt pour les dilutions supérieures à $10^{-7}$M étudié par Rogers [6]. Bien que les courbes de dépôt de Pb aux différentes concentrations ne se recouvrent pas comme dans le cas de Ag, l'augmentation du dépôt se produit pour la même valeur du potentiel et le phénomène change totalement quand la surface de l'électrode est complètement couverte.

D'autre part lorsqu'on trace les courbes (isochrones (*)) représentant log.$a_d$ ($a_d$ quantité de Pb déposée au bout de 2 heures) en fonction de log $a_s$ ($a_s$ quantité restant en solution) pour des potentiels donnés (**), on constate que les points correspondants aux concentrations $10^{-10}$, $10^{-8}$, $10^{-6}$N s'alignent sur des droites parallèles. On peut donc dire avec les mêmes restrictions que pour RaE, que la loi de variation de la quantité déposée en fonction de la quantité en solution semble être de la forme :

$$\log \cdot a_d = m \log \cdot a_s + p \quad \text{avec} \quad m \text{ voisin de } 0{,}80.$$

(*) Terme utilisé par Roginsky (Adsorption et catalyse sur surfaces hétérogènes, Moscou, 1948).

(**) Pratiquement comme dans le cas de RaE, pour des potentiels équidistants du potentiel critique puisque celui-ci est approximativement le même à $10^{-6}$, $10^{8}$, et $10^{-10}$ N.

Les expériences qui viennent d'être décrites indiquent que la variation du potentiel critique avec la concentration est étroitement liée à la nature et à l'état de surface de l'électrode, et que même avec des métaux tels que Au, pour lequel le potentiel critique mesuré coïncide généralement avec la valeur calculée, on peut observer des variations anormales, en particulier aux très grandes dilutions. D'autre part le comportement du système Pb-Pt semble différer profondément de celui des autres systèmes étudiés au moins tant qu'il s'agit de la formation d'une couche monoatomique.

---

# ÉTUDE DES DÉPOTS ÉLECTROLYTIQUES EN SOLUTION TRÈS DILUÉE (II)

par André COCHE
*le 13/3/51*

---

## IV. POTENTIOSTAT (*)

Nous avons déjà indiqué qu'on ne disposait comme données cinétiques du dépôt des radioéléments, que de celles provenant des expériences sur Po et Tc ([2], [7], [9]) à une seule concentration. Aussi était-il intéressant d'entreprendre l'étude de la cinétique du dépôt d'un radioélément à plusieurs concentrations, ce que nous avons fait pour Bi + RaE.

Dans ces expériences qui seront décrites plus loin, l'obtention de l'équilibre entre la quantité déposée et celle restant en solution demande parfois plusieurs dizaines d'heures. Pendant ce temps, le potentiel de

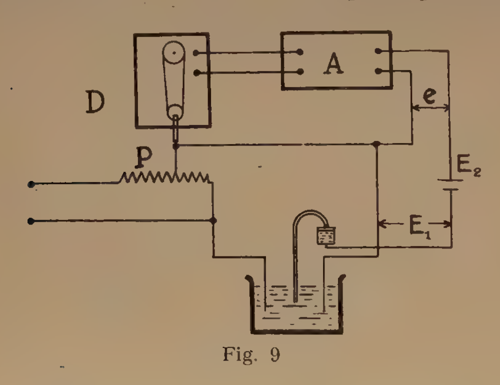



Fig. 9

la cathode doit être maintenu constant ; ceci est réalisé habituellement en agissant sur le rhéostat monté en potentiomètre aux bornes duquel on prend la tension d'électrolyse. Mais cette opération nécessite une surveillance constante et, par suite, est particulière ment fastidieuse dans le cas d'électrolyses de longue durée. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons construit un dispositif automatique que nous décrirons avant d'exposer les résultats de l'étude cinétique du dépôt de RaE.

---

(*) Nous utilisons ce terme employé par Hickling pour désigner un appareil automatique maintenant constant le potentiel d'une électrode.

Depuis quelques années, un certain nombre de potentiostats, utilisés principalement en électroanalyse, ont été construits ([35], [36], [37], [38], [39], [40]). Le principe de ces divers appareils diffère peu dans l'ensemble ; schématiquement, il est le suivant (fig. 9) : la différence de potentiel $E_1$, électrode étudiée — électrode de référence, est opposée à une force électromotrice $E_2$, constante et égale à la valeur désirée.

Les variations de la différence $e = E_2 - E_1$ sont amplifiées à l'aide de l'amplificateur à courant continu A dont le circuit de sortie est connecté au dispositif D ; celui-ci est constitué par un relais qui met en marche un moteur actionnant le potentiomètre P aux bornes duquel est prélevée la tension d'électrolyse. Une variation de $E_1$ entraîne une variation du courant de sortie de A et l'ouverture ou la fermeture du relais. Par l'intermédiaire du moteur et du potentiomètre P, la tension aux bornes de la cellule augmente ou diminue et le potentiel de l'électrode est ramené à sa valeur initiale.

L'appareil de Hickling ([35]) (fig. 10) toutefois dif-

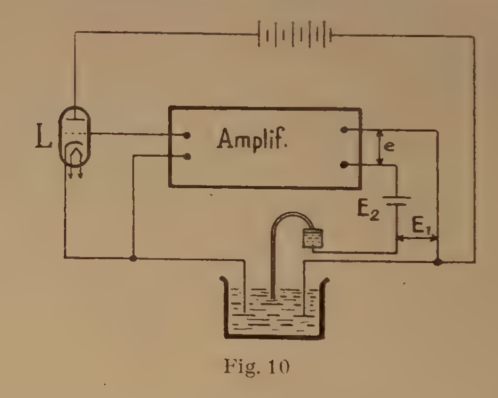



Fig. 10

fère notablement des précédents : les variations de la différence de potentiel *e* sont, après amplification, transmises à la grille de contrôle d'un tube électronique L dont le courant anodique (qui varie donc avec *e*) est utilisé comme courant d'électrolyse.

Les courants d'électrolyse utilisables avec ces dis-

positifs peuvent atteindre plusieurs ampères (*), mais en général, à cause du système de régulation mécanique, le temps de réponse est assez grand. Certains permettent une compensation des variations du potentiel d'électrode vers les valeurs tant positives que négatives, d'autres au contraire compensent seulement les dernières (36).

L'appareil que nous avons construit est du premier type. Il est constitué entièrement de lampes électroniques, ce qui lui donne un temps de réponse bref. Le courant dérivé dans le circuit de compensation et qui traverse donc l'électrode de référence, est très petit vis-à-vis du courant d'électrolyse, alors que dans l'appareil de HICKLING, il atteint 50 μA. Comme nous l'avons réalisé en vue de nos expériences de dépôt des radioéléments, dans lesquelles le courant d'électrolyse est presque toujours inférieur à 1 mA, nous nous sommes contentés d'un système qui, sous sa forme actuelle, fournit des courants d'utilisation très faibles (jusqu'à 1,5 mA).

1° *Principe* (fig. 11). — Les variations de la

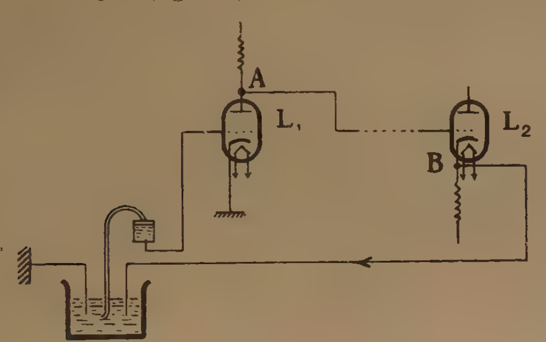



Fig. 11.

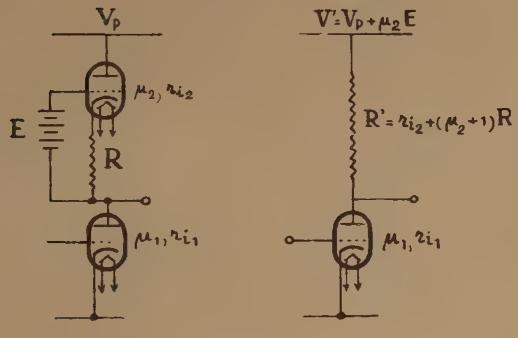



Fig. 12.

différence de potentiel électrode-électrode de référence sont amplifiées par une première lampe $L_1$ et transmises à un deuxième étage $L_2$ à couplage cathodique (cathode-follower). La force électromotrice potentiel de cathode $L_2$-sol constitue la tension d'alimentation de la cellule d'électrolyse.

Supposons que le potentiel de l'électrode soit négatif par rapport à l'électrode de référence, en d'autres termes que l'électrode de référence soit le pôle positif de la pile qu'elle forme avec l'électrode étudiée. Si, après avoir été fixé à une valeur donnée, le potentiel de la cathode évolue par exemple vers des valeurs plus négatives, la polarisation de grille $E_1$ de $L_1$ devient plus positive et son courant anodique augmente. Le potentiel du point A diminue donc ainsi que celui de grille de $L_2$ et celui du point B par suite du couplage cathodique de $L_2$. La différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule diminue et le potentiel de l'électrode est alors ramené à sa valeur initiale plus positive.

Inversement, lorsque le potentiel de la cathode évolue vers des valeurs positives, la différence de potentiel aux bornes de la cellule croît, ramenant ainsi le potentiel de la cathode à des valeurs plus négatives.

2° *Réalisation* (fig. 13 (*)). — Dans nos expériences, le potentiel doit être maintenu constant à $\pm$ 0,005 v près ; or, au début de la polarisation des électrodes, les variations de potentiel de la cathode et d'intensité du courant d'électrolyse peuvent être rapides (le courant passe fréquemment de 1 mA à 100 μA ou moins en quelques minutes).

L'amplificateur doit donc avoir un gain suffisant pour pouvoir compenser ces variations.

D'une manière plus précise, si le potentiel de l'électrode subit une variation accidentelle $\Delta E$, le dispositif réagit en produisant une variation de tension entre les électrodes $\Delta V$, destinée à compenser $\Delta E$. Le potentiel de l'électrode varie alors d'une quantité $\Delta E'$ en sens inverse de $\Delta E$. Le rapport $\frac{\Delta E' - \Delta E}{\Delta E}$ mesure la sensibilité de l'appareil. Si on appelle coefficient de transmission le rapport $k = \frac{\Delta E'}{\Delta V} < 1$ et G l'amplification en tension, on montre facilement (41) que :

$$\frac{\Delta E'}{\Delta E} = \frac{kG}{1 + kG}$$

ou

$$\frac{\Delta E - \Delta E'}{\Delta E} = \frac{1}{1 + kG}$$

D'après cette relation, on voit que si on veut $\Delta E - \Delta E'$ petit vis-à-vis de $\Delta E$, il faut que G soit grand ($k$ étant fixé par les conditions d'électrolyse).

(*) Sauf dans celui de HICKLING où le courant d'électrolyse est limité par le courant anodique du tube L.

(*) Nous tenons à remercier M. R. J. WALEN, qui nous a donné de précieux conseils pour la réalisation de ce dispositif.

Or dans notre montage, seule la première lampe fonctionne en amplificatrice, l'amplification en tension d'une lampe à couplage cathodique étant inférieure à 1. Pour accroître le gain, il faudrait donc augmenter le nombre de lampes, mais pour obtenir une variation de potentiel de sortie en sens inverse de celle d'entrée, il est nécessaire d'avoir un nombre impair de lampes et la stabilité du système pourrait être notablement diminuée.

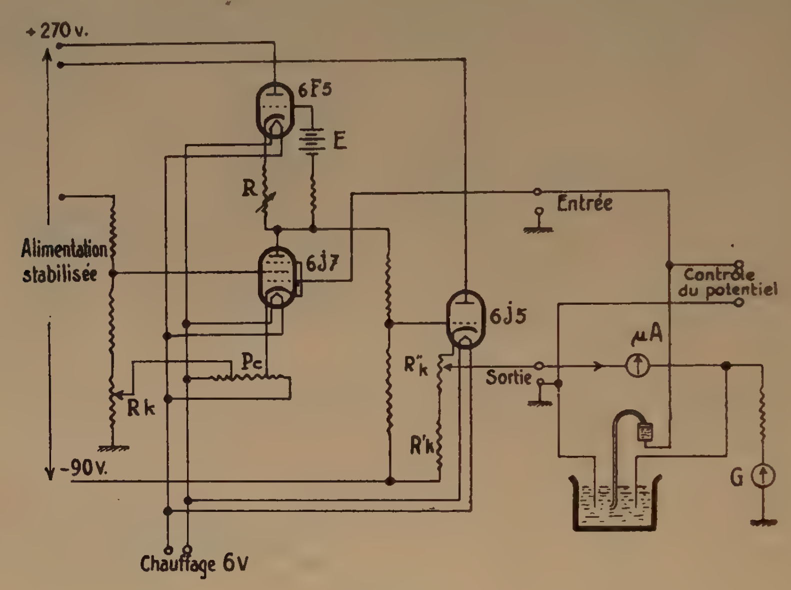
Si comme nous l'avons fait, on ne conserve qu'une lampe amplificatrice (6J7), la résistance de charge doit être grande, ce qui nécessite une tension d'alimentation élevée. Pour éviter cet inconvénient, nous avons utilisé comme résistance de charge, l'espace plaque-cathode d'une lampe (6F5) dont le potentiel de grille est fixé à une valeur donnée. Ce système est la valeur de R utilisée. La tension E est fournie par une batterie de piles sèches et est de l'ordre d'une dizaine de volts.

Les variations du potentiel de plaque de $L_1$ sont transmises à la grille du tube $L_2$. L'utilisation pour ce deuxième étage d'une cathode-follower permet d'abaisser notablement l'impédance de sortie qui est :

$$Z_k = \frac{r_{i3}}{\mu_3 + 1 + \frac{r_{i3}}{R_k'}}$$

avec $r_{i3}$ et $\mu_3$ résistance interne et coefficient d'amplification du tube et $R'_k$ résistance cathodique.

Si $R_k'$ est grand vis-à-vis de $r_{i3}$, $Z_k$ est approximativement égale à : $\frac{r_{i3}}{\mu_3}$ soit, avec le tube (6J5) utilisé,




Ffig. 13

équivalent ([42]) à une simple résistance de valeur (fig. 12) :

$$R' = r_{i2} + (\mu_2 + 1)R$$

reliée à la source de tension :

$$V' = V_p + \mu_2 E$$

où $r_{i2}$, $\mu_2$, représentent respectivement la résistance interne et le coefficient d'amplification de la lampe auxiliaire, R la résistance reliant les 2 lampes et $V_p$ la tension d'alimentation.

En modifiant R, on fera varier R′ donc l'amplification (dans notre dispositif $20\ K\omega < R < 40\ K\omega$).

Avec une triode (6F5), on a $R' \simeq 2$ à $4\,M\omega$ suivant 350 ω environ. Dans notre montage, la résistance $R_k'$ a été reliée au pôle négatif de l'alimentation, ce qui améliore la « linéarité » du système ([42]). Au début de l'expérience, on règle la tension de sortie en faisant varier la polarisation de la première lampe (6J7) grâce au potentiomètre $R_k = 500\ \omega$ placé dans le circuit de cathode, jusqu'à ce que le potentiel de l'électrode ait la valeur choisie, mesurée avec un potentiomètre ou un voltmètre à lampes (le potentiomètre $R_k''$ en série avec la résistance cathodique $R_k'$(40 Kω) permet un réglage plus fin du niveau de sortie). La différence de potentiel aux bornes de la cellule d'électrolyse est mesurée à l'aide du galvanomètre G associé à une grande résistance.

Les différentes tensions de plaque et écran sont fournies par un bloc d'alimentation donnant une différence de potentiel redressée (+ 250, — 90 v) et stabilisée par un montage classique du type triode-pentode (6L6-6J7). Le chauffage des lampes est obtenu à partir d'une batterie d'accumulateurs de 6 v. La variation de tension de chauffage, due à la décharge des accumulateurs provoque une variation de potentiel de la cathode, donc une dérive. Pour la diminuer, nous avons placé dans le circuit cathodique de la première lampe, le système de compensation à résistances $P_c$, la variation de chute de tension dans $P_c$ annulant sensiblement la variation de potentiel cathodique. En fait on ne peut pas compenser totalement la dérive, mais celle qui subsiste est de l'ordre de quelques mV en 10 heures, si la décharge des accumulateurs est lente.

Le montage, à l'exception de l'alimentation, est représenté sur la figure 13. Nous l'avons utilisé avec les systèmes suivants : électrodes de Pt dans une solution $NO_3H$, 0,5 N et électrodes d'Au dans une solution $NO_3H$, 1,0 ou 1,5 N (cinétique de RaE à $10^{-7}$N et $10^{-12}$N). La tension aux bornes était de l'ordre de 2,5 V et le courant ne dépassait pas 1,5 mA. Le potentiel dans le cas des électrodes d'Au dans une solution $NO_3H$ a été maintenu constant à $\pm$ 0,005 v près pendant des durées de 15 à 20 heures, temps suffisant pour nos expériences.

---

# LA RÉPARTITION DES ÉLECTRONS MOBILES DANS LA MOLÉCULE DU 4-BENZYLDIPHÉNYLE

par J. I. FERNÁNDEZ ALONZO, CAMILLE SANDORFY, N. P. BUU-HOI et RENÉ ROYER

*Manuscrit reçu le 14-3-51*

Le 4-benzyldiphényle (I) est un hydrocarbure intéressant non seulement par ses applications purement chimiques, mais aussi par les problèmes de répartition électronique en liaison avec les réactions de substitution que pose la structure de sa molécule.

Cet hydrocarbure, découvert en 1881 par GOLDSCHMIEDT [1], s'obtient, mélangé à son isomère, le 2-benzyldiphényle, lorsqu'on traite le diphényle par le chlorure de benzyle à chaud et en présence de poudre de zinc. Nous l'avons préparé d'une manière univoque en effectuant une réduction de WOLFF-KISHNER (modifiée par HUANG-MINLON [2]) sur le 4-benzoyldiphényle (II), cétone déjà décrite dans la littérature [3] :

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-C_6H_5 \ \text{(II)} \xrightarrow[+\ KOH]{NH_2-NH_2} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-C_6H_5 \ \text{(I)}$$

Le schéma suivant représente le diagramme des ordres de liaison et des valences libres évalué par la méthode habituelle des orbites moléculaires [4] :



Fig. 1.

Le diagramme des charges, évalué au moyen de la même méthode, est représenté par le schéma suivant :



Fig. 2.

L'effet du groupe $-CH_2-$ a été pris en considération à la manière de C. SANDORFY. Nous avons assigné aux carbones voisins une intégrale coulombienne égale à $-0,1\ \beta$. On obtient par cette méthode dans le cas du toluène des résultats qui s'accordent à un millième près à celui qu'a obtenu V. A. CRAWFORD [6] par un choix assez complexe de paramètres et qui semble être le meilleur diagramme du toluène jusqu'à maintenant.

On s'aperçoit que les plus grandes charges ne coïncident pas avec les valences libres les plus élevées. Ceci rend les prévisions concernant la réactivité chimique assez délicates.

Il y a deux effets orientateurs qui sont ici en compétition. D'une part le groupe $-CH_2-$ orienterait dans les positions ortho et para par rapport à lui-même. D'autre part dans le biphényle, les positions ortho et para par rapport aux atomes de la liaison médiane sont favorisées.

Les positions qui sont ortho pour $-CH_2-$ sont méta dans le biphényle et vice-versa, d'où la compétition.

Il y a quand même des raisons qui rendent probable que les atomes qui ont les charges 1,016 et 1,015 seront les plus favorisés dans les réactions électrophiles. Les grandes valences libres, 0,436 sont une conséquence de la conjugaison entre les deux phényles du biphényle imaginé comme plan. Or, une rotation est possible autour de la liaison médiane ce qui diminuera la conjugaison et avec elle les valences libres en question.

Il faut considérer également les atomes para extrêmes, surtout dans les réactions où la grande taille du réactif peut faire surgir des empêchements stériques avec les hydrogènes du groupe $-CH_2-$.

Cela peut notamment être le cas des acidylations par la méthode de FRIEDEL et CRAFTS, les groupes acidyles pouvant être assez volumineux pour entraîner l'intervention d'un empêchement stérique.

Il ressort de la présente étude que, dans les réactions du 4-benzyldiphényle, on doit s'attendre à la formation des produits di- ou polysubstitués et de

plusieurs isomères. Notons toutefois que dans l'acétylation de cet hydrocarbure, nous avons pu isoler une seule cétone, à laquelle on pourrait attribuer la constitution du 4-benzyl-4'-acétyldiphényle (III).

$C_6H_5 — CH_2 — C_6H_4 — C_6H_4 — CO — CH_3$.

(III)

Il s'agit là en effet d'une réaction mettant en jeu des quantités de chlorure d'aluminium importantes, et une durée prolongée, ce qui a probablement pour conséquences l'intervention des valences libres plutôt que des charges.

Quant aux réactions d'alkylation de Friedel et Crafts, elles sont sûrement électrophiles si l'on opère à basse température et en présence de très peu de chlorure d'aluminium (7). On peut prévoir par exemple que la terbutylation ou la cyclohexylation du 4-benzyldiphényle donnera naissance à des mélanges d'isomères dans lesquels se trouveront de façon importante les produits de substitution sur les sommets de charges égales à 1,016 et 1,015. Il en sera de même dans le cas de la nitration. Les expériences actuellement en cours semblent confirmer ces prévisions théoriques.

## RÉFÉRENCES


(1) Goldschmiedt. — *Monatsh. für Chemie*, **2**, 433 (1881).
(2) Huang-Minlon. — *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, (1946), 2487.
(3) Montagne. — *Rec. trav. chim.*, **27**, 357 (1908).
(4) Voir C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, (A) **191**, 39 (1947).
(5) C. Sandorfy. — *Bull. soc. Chim. France*, **16**, 615 (1949).
(6) Relaté par A. Pullman et M. J. Metzger. — *Bull. Soc. Chim. France*, **15**, 1948, p. 1021.
(7) Voir W. Hückel. — *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie* (Leipzig, 1941), I, 553 ; II, 451, 461.
P. J. C. Fierens et G. Chiurdoglu. — *Bull. soc. chim. France*, **17**, 27 (D) (1950).

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE DE L'ÉLECTRODE $Cu/Cu^{++}$

Maurice BONNEMAY et JAMES FAIRBANK
*le* 2/3/51

RÉSUMÉ

Soit $\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{nF} \log [M^{n+}]$ le coefficient de température à activité constante d'une électrode d'un métal M plongé dans une solution d'un de ses sels. La mesure de ce coefficient se heurte à 2 obstacles, la variation d'activité de la solution avec la température, et le coefficient de température du potentiel de jonction liquide. En modifiant la composition de l'électrolyte, à activité constante, on se place dans des conditions expérimentales telles que les inconvénients signalés s'éliminent, par compensation, et la mesure de E en fonction de T donne directement $\frac{\partial E}{\partial T}$. On en déduit la variation d'entropie de la transformation révisible $Cu_{sol} \rightleftarrows Cu^{++} + 2\ominus$.

---

Ce travail s'insère dans une étude d'ensemble ayant pour but d'obtenir, ainsi qu'on le verra, les valeurs des variations d'entropie des transformations du type : $M_{solide} \rightarrow M^{n+} + n\Theta$ en solution du processus électrochimique intervenant au passage de la jonction électrode-solution dans une demi-pile (*).

I. **Étude théorique.** — Soit E le potentiel d'une électrode d'un métal M plongeant dans une solution d'un de ses sels où il a la valence *n*. La définition de l'activité d'un constituant d'un système physicochimique à partir de son énergie libre partielle conduit à poser *a priori* :

$$(1) \qquad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}].$$

Lorsque la température change, on a :

$$(2) \quad \frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{nF} \log [M^{n+}] + \frac{RT}{nF} \frac{1}{[M^{n+}]} \frac{d[M^{n+}]}{dT}.$$

La variation du potentiel d'électrode se trouve ainsi décomposée arbitrairement en deux parties ; d'une part, la variation de E à activité constante, correspondant à l'expression :

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{[M^{n+}]} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{nF} \log [M^{n+}]$$

d'autre part, la variation de E provoquée par la variation d'activité des ions $M^{n+}$ en solution avec la température et qui correspond à l'expression :

$$\frac{\partial E}{\partial [M^{n+}]} \frac{d[M^{n+}]}{dT} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{[M^{n+}]} \frac{d[M^{n+}]}{dT}.$$

C'est la première de ces expressions que nous appellerons *coefficient de température de l'électrode à activité constante.*

De par sa définition même, ce coefficient jouira des deux propriétés suivantes :

1° *Comme le potentiel d'électrode, il n'est fonction que de l'électrode* M *et de l'activité des ions* $M^{n+}$ *en solution, et par suite, dans la perspective de la théorie de l'activité est caractéristique du processus* $M \rightleftarrows M^{n+} + n\ominus$ *s'effectuant sur l'électrode.*

2° *La forme analytique de cette fonction est connue : la courbe représentant la variation du coefficient de température de l'électrode en fonction du logarithme népérien de l'activité des ions* $M^{n+}$ *est une droite de pente* : $R/nF$.

Ainsi que nous venons de le voir, le coefficient de température $\frac{\partial E}{\partial T}$ de l'électrode ne représente qu'une partie de la variation du potentiel d'électrode avec la température. De plus, pour mesurer ce potentiel d'électrode, il faut opposer à la cellule électrolytique étudiée une seconde cellule de manière à former une pile dont on ne pourra mesurer que la force électromotrice V. Par ailleurs, le contact des deux électrolytes des deux cellules crée un potentiel de jonction liquide $\psi$. En conséquence, on ne mesure jamais que :

$$(3) \qquad V = E - E_1 + \psi$$

(*) M. BONNEMAY. — *J. Chem. Phys.*, **46**, p. 176, 1949. M. BONNEMAY et A. FINKELSTEIN. — *J. Chem. Phys.*, **46**, 459, 1949.

$E_1$ potentiel de l'électrode de référence et en faisant varier la température :

$$\gamma = \frac{dE}{dT} - \frac{dE_1}{dT} + \frac{d\psi}{dT}. \tag{4}$$

La détermination du coefficient de température $\frac{\partial E}{\partial T}$ de l'électrode se heurte donc à trois obstacles :

1° La variation d'activité des ions $M^{n+}$ avec la température n'est connue que pour des électrolytes contenant un sel unique. La correction du terme $\frac{RT}{nF}\frac{1}{[M^{n+}]}\frac{d[M^{n+}]}{dT}$ demanderait donc des calculs particuliers pour chaque type de solution.

2° Le terme $\frac{dE_1}{dT}$ qui correspond à l'électrode de référence.

3° Le coefficient de température $\frac{d\psi}{dT}$ du potentiel de jonction liquide, beaucoup plus difficilement éliminable, puisque même si les électrolytes des deux cellules sont identiques, le fait qu'elles sont à des températures différentes entraîne l'existence d'un potentiel de jonction liquide.

Dans un exposé précédent l'un de nous (*) a étudié les avantages et les inconvénients des différents types de mesures possibles et a indiqué une méthode originale permettant cependant la mesure exacte du coefficient de température à activité constante d'une électrode $\frac{\partial E}{\partial T}$, méthode dans laquelle les différents inconvénients inhérents aux méthodes auxquelles nous venons de faire allusion s'éliminent. Nous allons réexposer cette méthode.

Deux cellules électrolytiques de même composition chimique reliées par un siphon sont montées en opposition et placées l'une dans un thermostat dont la température est fixe — thermostat froid — l'autre dans un thermostat dont on fait varier la température — thermostat chaud. Un tel montage élimine le coefficient de température de l'électrode de référence et permet de mesurer :

$$\gamma = \frac{dE}{dT} + \frac{d\psi}{dT} = \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{RT}{nF}\frac{1}{[M^{n+}]}\frac{d[M^{n+}]}{dT} + \frac{d\psi}{dT}. \tag{5}$$

De plus le potentiel de jonction est dû simplement au fait que les solutions en contact, de même composition chimique, sont à des températures différentes. Il ne reste plus qu'à éliminer les deux termes : $\frac{RT}{nF}\frac{1}{[M^{n+}]}\frac{d[M^{n+}]}{dT}$ variation du potentiel d'électrode provoquée par la variation d'activité de l'ion $M^{n+}$ avec la température, et $\frac{d\psi}{dT}$ coefficient de température du potentiel de jonction. C'est ce que permet la méthode de compensation.

Le potentiel de jonction est provoqué par les différences de mobilités des ions en solution, différences variant avec la température. Un changement d'anion pour le sel du métal M, ou l'addition d'ions étrangers le font varier ainsi que le coefficient de température. L'étude expérimentale qui a été faite par l'un de nous conduit à penser qu'il est possible en choisissant convenablement la composition des électrolytes d'obtenir une sorte de compensation entre les effets dus aux divers ions.

Ajoutons aux solutions étudiées un anion A (pas forcément monovalent), sous forme d'acide AH ou de sel alcalin ANa par exemple. On constate dans certains cas que la variation du coefficient de température à activité constante $\gamma$ de la pile étudiée, passe par un maximum, un minimum ou une inflexion $\gamma_m$, quand varie la concentration $c$ en anion $A^-$ ajouté. Au voisinage d'un tel point on a au moins $\frac{\partial \gamma}{\partial c} = 0$ et $\gamma$ devient indépendant de $c$ au second ordre près pour le moins. Or, l'expérience montre que les valeurs de $\gamma_m$ ainsi obtenues sont également indépendantes de la nature de l'anion particulier ajouté $A^-$, du cation qui lui est associé ($H^+$ ou $Na^+$ par exemple) et de l'anion associé aux ions $M^{n+}$. En un mot elles ne dépendent plus que de l'activité en ions $M^{n+}$. De plus la variation de $\gamma_m$ en fonction de $\log [M^{n+}]$ est précisément représentée par une droite de pente $\frac{R}{nF}$. Les valeurs de $\gamma_m$ présentant ainsi toutes les propriétés caractéristiques du coefficient de température de l'électrode d'activité constante $\frac{\partial E}{\partial T}$ on est donc fondé à poser :

$$\gamma_m = \frac{\partial E}{\partial T} + c^{te}.$$

Mais $\gamma_m$ et $\frac{\partial E}{\partial T}$ ne dépendant plus que de l'activité en ions $M^{n+}$, la constante ne devrait plus dépendre de l'activité d'aucun ion. Elle serait complètement indépendante de la composition chimique de l'électrolyte. L'existence d'une telle constante universelle semble *a priori* bien étrange et on ne voit pas quelle pourrait être sa signification physique. D'ailleurs si

(*) M. Bonnemay. — Détermination de l'effet de température propre des électrodes. Application. *Journal de Chimie physique*, t. **46**, année 1949, n° 5 et 6.

cette constante existait on pourrait la calculer d'une manière assez grossière il est vrai par la théorie de l'activité. Il suffit en effet de faire le calcul dans un cas particulier, le plus simple possible. Or, la valeur trouvée aussi pour cette hypothétique constante est au moins 10 fois inférieure aux erreurs d'expérience. On est donc en droit de penser que cette constante est négligeable et que l'on a simplement :

$$\gamma_m = \frac{\partial E}{\partial T}. \tag{6}$$

Ainsi qu'on le voit cette méthode n'est pas fondée sur la théorie classique des potentiels de jonction, elle repose avant tout sur des considérations expérimentales et se justifie par le fait que les valeurs de $\gamma_m$ présentent les propriétés caractéristiques du coefficient de température défini plus haut.

Du fait de sa nature, cette méthode peut contenir des hypothèses implicites et par suite ne doit jamais être employée sans être accompagnée des vérifications expérimentales précédemment décrites : indépendance de $\gamma_m$ par rapport à tous les ions autres que $M^{n+}$ variation de $\gamma_m$ en fonction de log $[M^{n+}]$ selon une droite de pente $R/nF$.

La réussite de cette méthode entraîne un certain nombre de conséquences théoriques qui permettent d'en préciser le mécanisme.

On sait que (cf. formule 5) :

$$\gamma = \frac{dE}{dT} + \frac{d\psi}{dT} = \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{RT}{nF}\frac{1}{[M^{n+}]} + \frac{d\psi}{dT}$$

et qu'au point de tangente horizontale : $\gamma_m = \frac{\partial E}{\partial T}$.

Il en résulte qu'en ce point :

$$\frac{RT}{nF}\frac{1}{[M^{n+}]}\frac{d[M^{n+}]}{dT} + \frac{d\psi}{dT} = 0. \tag{7}$$

Interprétons cette expression. Le premier terme représente la variation du potentiel d'électrode provoquée par la variation de l'activité de l'ion $M^{n+}$ avec la température. Le second est le coefficient de température du potentiel de jonction, c'est-à-dire sa variation avec la température, variation due à la différence d'activité de tous les ions avec la température. *Ces deux variations se compensent.* La méthode revient donc, pour une activité $[M^{n+}]$ déterminée, à choisir la composition de l'électrolyte de telle sorte qu'il se produise une compensation entre les effets dus aux divers ions.

*Etude du potentiel de jonction* $\psi$. — La formule (7) peut s'écrire :

$$\frac{d\psi}{dT} = -\frac{RT}{nF}\frac{1}{[M^{n+}]}\frac{d[M^{n+}]}{dT}. \tag{8}$$

Nous voyons donc qu'*au point à tangente horizontale le coefficient de température du potentiel de jonction ne dépend plus explicitement que de l'activité des seuls ions $M^{n+}$, à une température déterminée.*

Nous disons ne dépend plus *explicitement*, car $\frac{d\psi}{dT}$ dépend de $\frac{d[M^{n+}]}{dT}$ et la forme analytique de cette fonction dépend déviemment de la composition de la solution. L'équation (8) peut s'écrire :

$$d\psi = -\frac{RT}{nF}\frac{d[M^{n+}]}{[M^{n+}]} \tag{9}$$

ce qui veut dire en somme qu'une variation $d\psi$ du potentiel de jonction peut être obtenue aussi bien par la variation d'activité $d[M^{n+}]$ provoquée par une variation $dT$ de température que par la même variation d'activité $d[M^{n+}]$ obtenue par un changement de composition de l'électrolyte. Si on intègre (8) à une température déterminée, constante, on a :

$$\int_0^{\psi} d\psi = -\frac{RT}{nF}\int_{[M^{n+}]}^{[M^{n+}]'}\frac{d[M^{n+}]}{[M^{n+}]}$$

d'où

$$\psi = -\frac{RT}{nF}\log\frac{[M^{n+}]'}{[M^{n+}]} \tag{10}$$

expression dans laquelle $[M^{n+}]'$ et $[M^{n+}]$ sont les activités des ions $M^{n+}$ dans les deux cellules, chaude à la température T′ et froide à la température T. Pour $T' = T$, $[M^{n+}]' = [M^{n+}]$ et $\psi = 0$. Donc *au point à tangente horizontale le potentiel de jonction liquide ne dépend plus que de l'activité des seuls ions $M^{n+}$, dans la solution froide et dans la solution chaude.*

On aurait pu écrire (10) directement par la considération de l'énergie libre, en admettant le théorème précédent.

Reprenons la formule (9) :

$$d\psi = -\frac{RT}{nF}\frac{1}{[M^{n+}]}d[M^{n+}].$$

La théorie classique des potentiels de jonction donne :

$$d\psi = -\frac{RT}{nF}t_{M^{n+}}\frac{1}{[M^{n+}]}d[M^{n+}] + \frac{d\varphi}{dT}dT \tag{11}$$

où $t_{M^{n+}}$ est le nombre de transport de l'ion $M^{n+}$ et $\frac{d\varphi}{dT}$ l'ensemble des termes correspondant à tous les ions autres que $M^{n+}$ dans le potentiel de jonction.

$\frac{d[M^{n+}]}{[M^{n+}]}$ étant variable indépendant, en comparant les expressions (9) et (11) de $d\psi$ on obtient :

$$t_{M^{n+}} = 1 \tag{12}$$

$$\frac{d\varphi}{dT} = 0. \tag{13}$$

Au point de tangente horizontale on doit considérer que tout le courant est transporté par les ions $M^{n+}$. Ceci s'explique puisque le potentiel de jonction n'est dû qu'à la différence l'activité de ces ions, c'est-à-dire à la dyssymétrie de leur distribution par rapport à la jonction, la distribution des autres ions étant symétriquel c'est-à-dire qu'ils n'ont aucun effet sur le potentie, de jonction, ce qui résulte de (12) : en effet, en intégrant il vient $\varphi = C^{te}$. Mais lorsque la différence de température à la jonction est nulle, le potentiel de jonction $\psi$ s'annule, donc aussi le terme correspondant à l'activité des ions $M^{n+}$, donc aussi $\varphi$, et par suite on a :

(14) $$\varphi = 0.$$

Le potentiel de jonction au point à tangente horizontale ne dépend pas de l'activité des ions autres que les ions $M^{n+}$ ; c'est ce qu'exprimait déjà la formule (10).

Il n'est pas nécessaire d'employer cette méthode relativement compliquée dans tous les cas. Si on peut en effet constituer une pile sans transport avec une électrode dont on connaîtra par ailleurs le coefficient de température, la mesure du coefficient de température de la pile donne par simple différence le coefficient de l'autre électrode.

Ainsi du coefficient de l'électrode à hydrogène, l'un de nous a pu déduire, en mesurant le coefficient de la pile $H_2/HCl/Cl_2Hg_2/Hg$ le coefficient de l'électrode à calomel (*).

*Intérêt thermodynamique du coefficient de température d'une électrode.* — 1° *Entropie.* — Soit $\Delta S$ la variation d'entropie et $\Delta F$ la variation d'énergie libre dans la transformation : $M \rightarrow M^{n+} + n\ominus$. On a $\Delta S = -\frac{\partial(\Delta F)}{dT}$ la dérivation étant faite à pression extérieure et activité en ions $M^{n+}$ constante, comme $\Delta F = nFE$, F désignant le Faraday :

$$\Delta S = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p[M^{n+}]} = -nF\gamma_m.$$

2° *Enthalpie.* — D'après l'équation de HELMHOLTZ :

$$\Delta H = \Delta F - T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta F)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H) = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}(\Delta F) = -nFT\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} = -nFT\frac{\partial \gamma_m}{\partial T}$$

les dérivations étant toujours faites à activité constante.

On peut donc ainsi étudier la variation d'enthalpie dans la transformation $M \rightarrow M^{n+} + n\ominus$ (*) en fonction de la température.

3° *Chaleur secondaire.* — On admet en général que la quantité

$$Q = T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta F) = nFT\frac{\partial E}{\partial T} = nF\gamma_m$$

dite chaleur secondaire de la demi-pile est due à l'effet Peltier au contact électrode-solution. Si $e$ désigne la force électromotrice Peltier, on a par molécule-gramme la chaleur

$$Q = nFe = nFT\gamma_m$$

d'où

$$e = T\gamma_m.$$

II. **Appareillage et mode opératoire** (fig. 1). — Le thermostat froid est un simple bain-marie et dans les conditions de l'expérience sa température

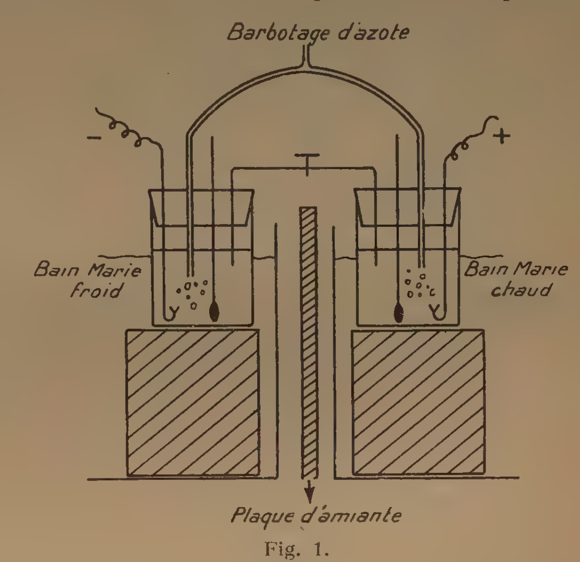



Fig. 1.

ne varie au maximum que d'un degré. La variation de la force électromotrice des piles étudiées en fonction de la température étant linéaire, il est inutile que le bain-marie froid soit à une température rigoureusement constante ; on se borne à tracer la courbe de la force électromotrice en fonction de la différence de température $\Delta T$ entre les deux demi-piles $V = f(\Delta t)$ qui est donc une droite et sa pente $\gamma$ est le coefficient de température brut de la pile. Elle est de l'ordre d'un demi millivolt par degré. On fait varier la température de la demi-pile chaude de 15 à 40°C environ. Le potentiel est mesuré tous les 3 ou 4 degrés. On a ainsi un nombre de points suffisants pour tracer la droite.

Des tubes de verre permettent de faire barboter

(*) M. BONNEMAY. — *Op. cit.*

de l'azote dans les cellules pour éviter l'oxydation du cuivre de l'électrode. Ces cellules sont reliées par un siphon qui peut être fermé par un robinet en verre rodé. Il est maintenu fermé pendant toute la durée des mesures de potentiel pour éviter la diffusion de la solution chaude dans la solution froide. Exceptionnellement, dans le cas de solutions très diluées et par suite très peu conductrices, on ouvre le robinet une minute environ pour obtenir une sensibilité suffisante dans la mesure de la force électromotrice de la pile ; mais on le referme sitôt la mesure faite.

*Electrodes.* — Elles sont non en cuivre mais en amalgame de cuivre à 0,5 %. On sait que l'activité du cuivre dans l'amalgame est presque complètement indépendante de sa concentration. Cet amalgame obtenu par électrolyse est conservé sous azote en flacon paraffiné dans une solution du même sel de cuivre que celui utilisé dans la pile pour éviter l'oxydation du cuivre. On obtient ainsi un potentiel d'électrode plus stable. D'autre part, le fait d'utiliser un amalgame permet de disposer d'une électrode toujours identique à elle-même, quoique renouvelée à chaque expérience.

L'électrode (fig. 2) est constituée par un tube de

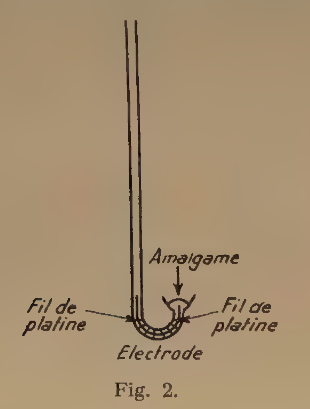



Fig. 2.

verre d'environ 2 mm de diamètre, recourbé et évasé à une extrémité ; c'est dans cette extrémité qu'on introduira les 5 à 10 gouttes d'amalgame. Le tube de verre est naturellement obturé à environ 1 cm de cette extrémité, le contact électrique étant maintenu par quelques centimètres de fil de platine ; le fil de cuivre du potentiomètre plonge dans l'autre extrémité, le contact avec le fil de platine se faisant par du mercure ordinaire. Disons tout de suite que les forces électromotrices de température aux contacts mercure-platine et mercure-cuivre sont négligeables — de l'ordre du microvolt — devant les coefficients de température mesurés — de l'ordre du demi-millivolt. L'électrode est lavée après chaque expérience à l'eau acidulée et à l'eau distillée. La partie évasée qui reçoit l'amalgame est nettoyée par un jet d'eau distillée injecté au moyen d'une poire en caoutchouc et d'un tube de verre presque capillaire.

*Fidélité et sensibilité des résultats.* — Pour que les résultats soient reproductibles, il est nécessaire d'observer les précautions suivantes :

1° Les récipients, le thermomètre, le siphon, les tubes de verre pour le barbotage de l'azote, sont rincés avant toute expérience avec la solution même qui va être étudiée.

2° Les quelques gouttes d'amalgame qui serviront d'électrode sont également rincées dans la solution où l'on aura fait barboter au préalable de l'azote, pour éviter toute oxydation du cuivre de l'amalgame pendant ces opérations. Enfin, sitôt le lavage terminé, l'amalgame est introduit dans l'électrode de verre et celle-ci plongée dans la solution où on a fait également barboter au préalable de l'azote. On continue ce barbotage d'azote jusqu'à l'instant même de commencer les expériences qui sont effectuées sous atmosphère d'azote.

Dans ces conditions, les résultats sont parfaitement reproductibles. On obtient le coefficient de température brut de la pile à 0,01 $m$V près en général.

D'après la théorie de la méthode, il faut que l'activité en ions cuivre à une température donnée (ici 20°C) reste constante. Or, l'addition d'acide sulfurique le fait varier. Expérimentalement, il est presque impossible, par une variation corrélative de la concentration en nitrate de cuivre, de compenser exactement la variation d'activité. Mais comme cette dernière est faible, de l'ordre de 5 % pour les potentiels d'électrode, on corrige les valeurs expérimentales de $\gamma$ au voisinage du maximum, en utilisant le fait que $\gamma$ ne dépend plus que de l'activité en ions cuivre et varie selon une droite de pente R/2F en fonction de log $[Cu^{++}]$, soit $\frac{1}{T}$ en fonction de E. Les corrections sont d'ailleurs la plupart du temps négligeables (*). On détermine les valeurs pour la solution pure, sans addition d'acide sulfurique, au moyen de

(*) On ne commet, en utilisant cette méthode de correction, aucune pétition de principe, car on pourrait, les corrections étant faibles, tracer en première approximation la droite $\gamma_m = f(E)$ avec les valeurs expérimentales de $\gamma_m$. A partir de cette droite, on corrigerait les valeurs expérimentales, ce qui permettrait de tracer une seconde droite, à partir de laquelle on pourrait recommencer indéfiniment. A la limite on emploierait une droite de pente R/2F. La méthode est donc justifiée. C'est, si l'on veut, le principe d'une des méthodes de résolution des équations numériques par approximations successives, la méthode d'itération.

la droite $y = f(E)$ correspondant à la solution pure. On obtient ainsi $\gamma_m$ à activité constante en ions cuivre à 20°C.

*Montage électrique.* — On utilise la classique méthode de l'opposition.

**III. Résultats expérimentaux.** – 1° *Mesures d'activité.* — L'activité de chaque solution a été déterminée en mesurant le potentiel de l'électrode d'amalgame de cuivre par rapport à une électrode à calomel saturé. Connaissant les températures des deux cellules et leurs coefficients de température, on a ramené tous les résultats à la température de 20°C.

En négligeant la variation de potentiel de la jonction solution KCl-solution du sel du métal M ; ce qui est légitime, le potentiel étant de l'ordre de 20 à 30 $m$V, ce potentiel était, de par la définition même de l'activité en ions $M^{n+}$, de la forme :

$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}]. \tag{15}$$

Il est inutile de chercher à calculer effectivement l'activité, la donnée du potentiel E à une température donnée suffisant. En effet, les relations que nous obtenons sont linéaires en log $[Cu^{++}]$ ; elles sont donc aussi linéaires en E.

On a d'autre part, en différentiant (15) :

$$dE = \frac{RT}{2F} d \log [Cu^{++}]. \tag{16}$$

Donc, pour le graphique d'une grandeur $y$ en fonction de E ou en fonction de log $[Cu^{++}]$

$$\frac{dy}{d \log [Cu^{++}]} = \frac{RT}{2F} \frac{dy}{dE}. \tag{17}$$

On peut calculer la pente de la droite

$$y = f(\log [Cu^{++}])$$

à partir de celle de la droite $y = f(E)$. On tracera donc les graphiques $y = f(E)$ et de la mesure de $\frac{dy}{dE}$ on déduira $\frac{dy}{d \log [Cu^{++}]}$ sans avoir besoin de calculer log $[Cu^{++}]$.

2° *Coefficient de température des piles.* — Comme nous l'avons déjà dit, la courbe $V = f(t)$ est une droite (fig. 3). On trace simplement $V = f(\Delta t)$ $\Delta t$ différence de température entre les deux demi-piles.

Le coefficient de température $\gamma = \frac{dV}{dT}$ est donc constant, dans l'intervalle de température étudié, soit de 15 à 40°C.

3° On a d'abord mesuré $\gamma$ pour des solutions de sel de cuivre pur, sulfate ou nitrate, à différentes concentrations.

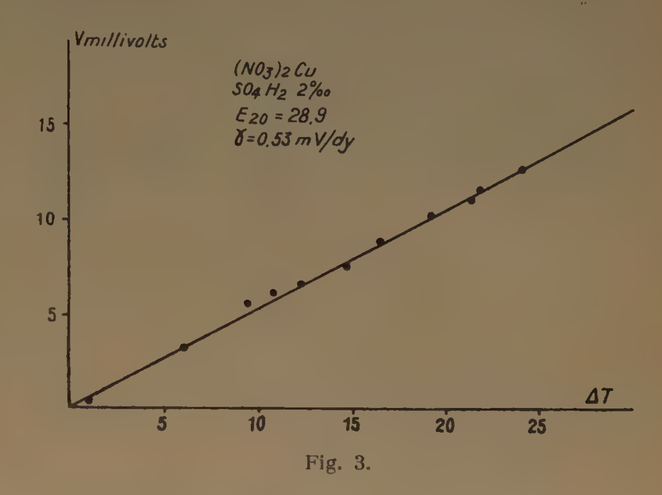



Fig. 3.

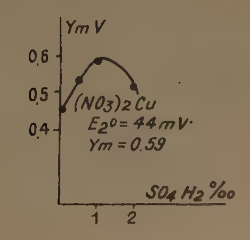
Les résultats suivants ont été obtenus :

| Solutions de nitrate | | Solutions de sulfate | |
|---|---|---|---|
| E$m$V | $\gamma m$V/degré | E$m$V | $\gamma m$V/degré |
| 33,2 | 0,26 | 28,9 | 0,48 |
| 35,8 | 0,32 | 31,9 | 0,51 |
| 41,5 | 0,38 | 38,6 | 0,60 |
| 43,6 | 0,46 | 43,1 | 0,68 |
| 48,6 | 0,53 | | |
| 52,6 | 0,61 | | |

La droite $\gamma = f(\log [Cu^{++}])$ a une pente de 0,00053 volt pour les nitrates et 0,00041 volt pour les sulfates.

4° On a ajouté aux solutions de sels de cuivre purs soit de l'acide sulfurique, soit du sulfate de sodium ; c'est-à-dire que l'anion étranger $A^-$ utilisé pour faire varier le $\gamma$ des solutions pures était l'ion $SO_4^=$, les cations $H^+$ et $Na^+$ étant pratiquement sans influence, comme l'ont montré l'identité des résultats obtenus soit avec $SO_4H_2$ soit avec $SO_4Na_2$. Du fait que la droite des $\gamma$ d'un sel pur ayant une pente supérieure à la droite des $\gamma_m$, la coupe, il faut distinguer les domaines d'activité en ions cuivre, à gauche du point d'intersection et à droite. A gauche du point d'intersection le $\gamma$ des solutions pures sont inférieures à $\gamma_m$. L'expérience montre que l'addition d'ions $SO_4^=$ fait d'abord croître $\gamma$ jusqu'à la valeur $\gamma_m$, puis décroître $\gamma$. Les courbes $\gamma = f(c)$ (fig. 4), $c$ concentration en ions $SO_4^=$, présentent donc un maximum en $\gamma_m$. A droite du point d'intersection le $\gamma$ des solutions pures est supérieur à $\gamma_m$. L'expérience montre que l'addition d'ions $SO_4^=$ fait constamment décroître $\gamma$, mais

comme à la traversée de la valeur $\gamma_m$, $\gamma$ ne dépend plus que de $c$, la courbe $\gamma = f(c)$ présente en $\gamma_m$ un point d'inflexion.



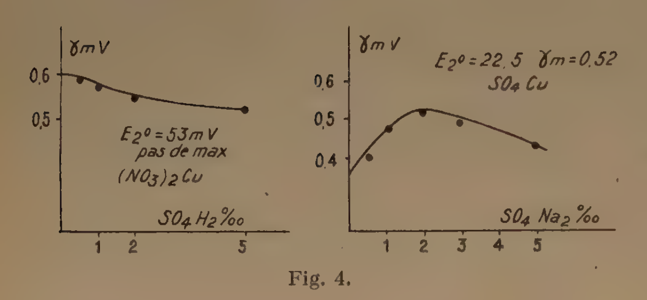




Fig. 4.

Ce changement de forme des courbes $\gamma = f(c)$ est nécessaire du fait de la position relative des droites $\gamma$ et $\gamma_m$ de chaque côté de leur point d'intersection. En fait, qu'on obtienne à droite du point d'intersection des courbes à point d'inflexion et non à minima s'explique en admettant simplement la continuité de l'action des ions $SO_4^=$ sur les valeurs de $\gamma$ à la traversée du point d'intersection : Décroissance continue de $\gamma$ à partir de la valeur $\gamma_m$. Immédiatement à gauche du point d'intersection, $\gamma$ croît d'abord un petit peu jusqu'à $\gamma_m$, puis décroît. Au point d'intersection, $\gamma$ ayant déjà la valeur $\gamma_m$ décroît tout de suite. Enfin immédiatement à droite $\gamma$ étant au départ supérieur à $\gamma_m$ ne peut que décroître puis atteignant $\gamma_m$ et devenant indépendant de $c$, présente un point à tangente horizontale, enfin continue à décroître d'où un point d'inflexion et non un minimum qui impliquerait un changement de sens de l'action des ions $SO_4^=$, lorsque $\gamma$ atteint la valeur $\gamma_m$ (*).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant. Notons que les maxima ou les inflexions ont été obtenus pour des concentrations en ions $SO_4^=$ de quelques millièmes seulement.

I. — *Solutions de nitrate de cuivre.* — Addition d'acide sulfurique :

| 1° | $SO_4H_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{33mV}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1/4 | 32,5 | 0,39 | 0,38 |
| | 1 | 32,2 | 0,52 | 0,51 |
| | 2 | 28,9 | 0,53 | 0,53 |
| | 5 | 27,5 | 0,46 | 0,48 |
| | Maximum $E_{20}$ = 30 $mV$ | | $\gamma_m$ = 0,53 $mV$ degré | |

| 2° | $SO_4H_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{42mV}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1/2 | 41,6 | 0,54 | 0,54 |
| | 1 | 42,7 | 0,54 | 0,51 |
| | 2 | 41,3 | 0,55 | 0,55 |
| | 5 | 36,5 | 0,42 | 0,43 |
| | Maximum $E_{20}$ = 42 $mV$ | | $\gamma_m$ = 0,55 $mV$ degré | |

| 3° | $SO_4H_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{44mV}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1/2 | 44,3 | 0,53 | 0,53 |
| | 1 | 44,1 | 0,59 | 0,59 |
| | 2 | 43,6 | 0,51 | 0,51 |
| | Maximum $E_{20}$ = 44 $mV$ | | $\gamma_m$ = 0,59 $mV$ degré | |

| 4° | $SO_4H_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{45,4mV}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1/2 | 46,4 | 0,49 | 0,49 |
| | 1 | 45,4 | 0,62 | 0,62 |
| | 2 | 44,7 | 0,53 | 0,53 |
| | Maximum $E_{20}$ = 45,4 $mV$ | | $\gamma_m$ = 0,62 $mV$/degré | |

| 5° | $SO_4H_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{53}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1/2 | 53,1 | 0,61 | 0,61 |
| | 1 | 53,1 | 0,59 | 0,59 |
| | 2 | 53,3 | ,56 | 0,56 |
| | 5 | 53,5 | ,54 | 0,54 |

Il n'y a plus de maximum. Le point d'inflexion n'est pas encore nettement visible.

II. *Solutions de sulfate de cuivre.* — 1° Addition d'acide sulfurique :

| $SO_4H_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{23,3mV}$ |
|---|---|---|---|
| 1/2 | — | 0,48 | 0,48 |
| 2 | 23,3 | 0,55 | 0,55 |
| 3 | — | 0,54 | 0,54 |
| Maximum $E_{20}$ = 23,3$mV$ | | $\gamma_m$ = 0,55 $mV$ degré | |

2° Addition de sulfate de sodium :

(*) Le domaine à droite du point d'intersection correspondant à des solutions de sel de cuivre beaucoup plus concentrées que celles utilisées d'habitude c'est précisément par le raisonnement précédent que l'on a été amené à prévoir avant toute expérience, l'existence de courbes à point d'inflexion.

| $SO_4Na_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{22,5mV}$ |
|---|---|---|---|
| 1/2 | — | 0,40 | 0,40 |
| 1 | — | 0,47 | 0,47 |
| 2 | 22,5 | 0,52 | 0,52 |
| 3 | 24,3 | 0,49 | 0,48 |
| 5 | — | 0,43 | 0,43 |
| Maximum $E_{20}$ = 22,5$m$V | | $\gamma_m$ = 0,52 $m$V/degré | |

3° Addition de sulfate de sodium :

| $SO_4Na_2$ ‰ | $E_{20}$ | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{53mV}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | | 0,63 | |
| 2 | | 0,62 | |
| 3 | 44,2 | 0,62 | |
| 5 | | 0,58 | |
| Point d'inflexion $E_{20}$ = 44,2$m$V | | $\gamma_m$ = 0,62 $m$V/degré | |

**Résultats numériques.** — En fonction de log [$Cu^{++}$], $\gamma_m$ est bien représenté par une droite de pente $\frac{R}{2F}$; c'est-à-dire que pratiquement en fonction du potentiel d'électrode $E_1$, à la température absolue $T_1$ (soit 20°C) à laquelle ont été ramenés tous les résultats, $\gamma_m$ est donné par une équation de la forme :

$$\gamma_m = \frac{E_1}{T_1} + K_1 \qquad (18)$$

$K_1$ étant une constante dépendant de la température. Ce résultat est vrai quelle que soit l'électrode de référence par rapport à laquelle est mesuré le potentiel $E_1$, et que l'électrode plongée dans la solution cuivrique soit en amalgame de Cu ou en cuivre pur. Seuls changent les valeurs numériques particulières de la constante $K_1$. Les expériences, pour des raisons d'ordre pratique, ont été faites avec des électrodes en amalgame de cuivre à 5 % et l'électrode de référence utilisée était l'électrode à calomel saturé.

Pour donner les résultats expérimentaux, *nous allons maintenant supposer que les potentiels* $E_1$ *se rapportent à une électrode de cuivre pur, opposée à une électrode à hydrogène normale.*

A une température T quelconque, le potentiel devient :

$$E = E_1 + \gamma_m(T - T_1)$$

le coefficient de température $\gamma_m$ ne change pas, comme l'expérience l'a montré, du moins si les températures T et $T_1$ ne sont pas trop éloignées, et l'équation (18) prend la forme :

$$\gamma_m = \frac{E - \lambda}{T} \qquad (19)$$

$\lambda$ étant une constante *indépendante de la température*, et que nous déterminons simplement par tracé de la courbe $\lambda = f(E)$ ou pratiquement

$$\frac{\lambda}{T_1} = f(E_1)$$

et qui doit être une droite parallèle à l'axe des $E_1$. On obtient

$$\lambda = 113mV \pm 3$$

d'où les trois formules empiriques qui donnent le coefficient de température $\gamma_m$ d'une électrode $Cu/Cu^{++}$ (en cuivre pur), la force électromotrice Peltier $e = \gamma T$, et la variation d'entropie $\Delta S = -2F\,\gamma_m$ de la transformation réversible

$$Cu_{solide} \rightarrow Cu^{++} + 2\theta$$

$$\gamma_m = \frac{E - 113}{T} \qquad e = E - 113$$

$$\Delta S = -\left[\frac{46{,}1\,E - 5\,200}{T}\right].$$

En solution d'activité

$$[Cu^{++}] = 1 \qquad E = 344mV \text{ à } 25°C$$

$$\gamma_m = 0{,}78 \qquad e = 231mV \pm 3$$

$$\Delta S = -35{,}7 \text{ cal/deg} \pm 0{,}3.$$

**Conclusion.** — L'ensemble des phénomènes observés dans le cas des amalgames de cuivre et des sels de cuivre est bien le même que dans le cas de l'hydrogène, du cadmium et de l'amalgame de cadmium.

Les résultats obtenus se placent sur une droite de

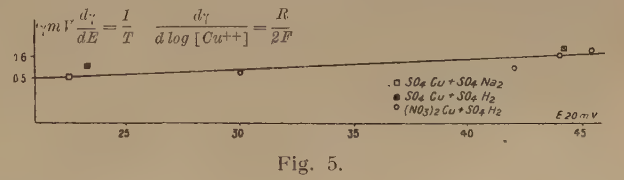



Fig. 5.

pente R/2F (fig. 5) et ceci pour le sulfate de cuivre comme pour le nitrate donc indépendamment de l'anion du sel de cuivre et les résultats sont aussi les mêmes si on ajoute du sulfate de sodium au lieu d'acide sulfurique. L'hypothèse faite que les cations

ajoutés avec l'anion $SO_4^=$ ne jouent qu'un rôle négligeable semble donc légitime.

Ces résultats sont d'autant plus remarquables que les coefficients de température des piles avec solutions pures, sans addition d'ion étranger, se placent sur des droites différentes selon qu'on opère sur le sulfate ou le nitrate de cuivre et surtout que ces droites contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de l'hydrogène ou du cadmium ont des pentes très différentes (4 et 5 fois supérieures) de $R/2F$.

(*) On a souvent signalé que le potentiel de jonction liquide dépendait de la structure de la jonction. Dans nos mesures et au voisinage des points à tangente horizontale, la différence des résultats obtenus à robinets ouverts ou fermés était absolument négligeable. Ce qui confirme encore le fait que le potentiel de jonction liquide es négligeable en un point à tangente horizontale.

## ERRATUM

**Mémoire de M. Cerf. Journal de Chimie Physique, n° Janvier Février 1951**

| | | *au lieu de :* | *lire :* |
|---|---|---|---|
| p. 61 | 1re col. lig. 10 | $\vec{E} = \vec{E}_0, + \vec{E}_1$ | $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$ |
| p. 67 | form. (6) | $F_{i'i}$ | $F_{ii}$ |
| p. 69 | 2e col. lig. 14, du bas | $\beta_1, \gamma_0$ | $\beta_1 \gamma_0$ |
| p. 70 | 2e col. lig. 18, du bas | $\overline{\overline{\mathbf{u}}}_i$ | $\overline{\overline{u}}_i$ |
| p. 70 | 2e col. lig. 1, du bas | suppr. (I, 8) | |
| p. 71 | form. (36) | $u_i$ | $\overline{\overline{u}}_i$ |
| p. 71 | 2e col. lig. 4 | (I, 15) | (I, 17) |
| p. 73 | la fig. 6 doit être placée après la ligne 3 | | |
| p. 77 | form. (16) | $f$ | $\overline{f}$ |
| p. 92 | 2e col. lig. 26 | une lame | d'une lame |

## AVIS

*La Direction du JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE fait savoir qu'elle accepte depuis le 1er Janvier 1951 dans les colonnes du Journal de courtes* " Lettres à l'éditeur " *dont l'importance n'excéderait pas une page du Journal.*

*Ces notes imprimées en petits caractères seront publiées dans les délais les plus courts.*

*Les manuscrits devront être adressés à la Direction du Journal.*

# COLLOQUES TENUS A L'OCCASION DU CINQUANTENAIRE DE LA DÉCOUVERTE DU RADIUM

École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris

---

## PREMIÈRE PARTIE

# PRODUCTION D'HÉLIUM PAR LES PARTICULES ALPHA DU RADIUM EN SOLUTION

par le Professeur F. A. PANETH,
de l'Université du Durham. Laboratoire de Radiochimie

La réaction dont je désire vous parler est parfaitement connue : dans les solutions des substances radioactives, qui émettent des particules alpha, il y a une accumulation d'hélium. C'est uniquement sur l'aspect quantitatif que je veux attirer votre attention, parce que je crois que cette réaction peut être utilisée pour déterminer une des constantes les plus fondamentales de la radioactivité : le nombre des particules alpha émises par un gramme de radium.

Vous savez que le nombre généralement accepté était $3{,}7 \times 10^{10}$. Mais, il y a deux ans, une conférence de l'Union Internationale de Physique s'est tenue à Amsterdam, et comme résultat de cette conférence, il était recommandé d'accepter le nombre 3,6 au lieu de 3,7. La raison de cette modification n'apparaissait pas clairement à certains d'entre nous, parce que la nouvelle détermination de M. KOHMAN, de l'Université de Chicago, n'avait pas encore été publiée, mais seulement soumise comme rapport.

Néanmoins, ce nombre de 3,6 a beaucoup attiré l'attention, Sir Charles DARWIN, Directeur du National Physical Laboratory, l'ayant cité dans une communication (*Nature*, **164**, 263, 1949). Il était cependant difficile d'accepter ce nombre, parce qu'on ne pouvait pas examiner les détails du travail de KOHMAN. A présent, quelques copies en ont été distribuées : j'ai vu une de ces copies et je suis convaincu des améliorations apportées par ce travail ; certaines méthodes appliquées par KOHMAN sont sûrement supérieures à quelques-unes des méthodes employées antérieurement.

Néanmoins, leur application présente quelques difficultés nouvelles et je ne suis pas sûr que l'on doive accepter ce changement de 3,7 à 3,6, c'est-à-dire d'à peu près 3 %. Quoi qu'il en soit, bien que le travail de KOHMAN ne suffise pas pour faire accepter par tous le nouveau nombre, il suffit certainement pour mettre en doute la valeur antérieure. Et c'est pour cette raison qu'il faut, je crois, discuter les possibilités des autres méthodes qui pourraient éclaircir cette question.

Quel est l'avantage de la méthode de KOHMAN ?

Il cite spécialement, que dans les autres méthodes utilisées pour compter les particules alpha on n'a jamais pu prendre le radium directement déterminé par la balance, mais on a toujours pris le RaC, et on a comparé le RaC avec le radium par les rayons gamma. La précision n'est pas très grande ; il y a peut-être une erreur de 0,5 % dans cette comparaison des sources, c'est-à-dire un sel de radium d'une part, et d'autre part un dépôt invisible sur une plaque de platine. S'il y a une telle erreur, elle est reproduite dans tous les autres calculs.

Cette difficulté, KOHMAN peut la surmonter en utilisant directement un sel de radium en solution, puis en la divisant et prenant une partie aliquote de la quantité originale. Mais, avant de pouvoir compter les particules, il faut faire évaporer la solution, et alors il y a un résidu ; et à cause du recul des particules de radium dans ce dépôt, il n'est pas sûr que toutes les préparations soient semblables. KOHMAN rejette un bon nombre de préparations comme non satisfaisantes.

Il y a quelques autres difficultés dans la méthode, mais ce n'est pas ici le lieu de discuter avec plus de détails le travail de KOHMAN. Si la Commission Internationale des Étalons s'intéresse à cette question, on pourrait peut-être y discuter cet après-midi ce que KOHMAN a fait, de façon plus approfondie.

Je crois qu'on peut utiliser une méthode qui a le même avantage que celle de KOHMAN, et qui ne comporte pas non plus une comparaison des rayons gamma introduite au début de l'opération. Elle peut éviter également quelques autres difficultés que KOHMAN n'a pas surmontées. Cette méthode consiste à mesurer la quantité d'hélium formée dans une solution de radium.

Je vais vous montrer les valeurs obtenues par toutes les méthodes différentes. La Table I est prise du travail de KOHMAN.

Tableau I. — *Experimental Determination of the Specific Alpha Activy of Radium*

| Method | Value |
|---|---|
| Visual counting of galvanometer deflections from RaC alphas in proportional counter.. | 3.4 |
| Growth rate in ionium ..................... | 2.98 |
| Rate of helium evolution..................... | 2.9<br>3.88 |
| Rate of helium evolution..................... | 3.70 |
| Rate of helium evolution..................... | 3.33 |
| Heat generation by Ra alphas ............... | 3.75 |
| Electric charge of alphas from Rn and descendents .................................. | 3.22<br>3.15 |
| Growth rate in ionium ..................... | 3.53 |
| Visual counting of galvanometer deflections from RaC alphas in proportional counter.. | 3.72 |
| Photographic oscillographic counting of RaC alphas in proportional counter ........... | 3.7 |
| Visual counting of scintillations from Rn and descendents by two observers.............. | 3.40 |
| Electric charge of alphas from RaB + C deposit .................................. | 3.50<br>3.48 |
| Heat generation by alphas from Rn + RaA + B + C, RaB + C, and RaC............ | 3.72<br>3.63 |
| Comparison of ionization of single RaC alpha with gross ionization from RaC deposit... | 3.71 |
| Electric charge of alphas from RaB + C deposit .................................. | 3.68<br>3.69<br>3.67 |
| Photographic oscillographic counting of RaB + C alphas in ionization chamber... | 3.66 |
| Heat generation by Po standardized against radium by ionization measurements ...... | 3.68 |
| Growth rate in ionium ..................... | 3.47 |
| Electric charge of alpha from Polonium .... | 3.68 |
| Standardized against radium by ionization measurements ........................ | 3.65 |
| Growth rate in ionium ..................... | 3.47 |
| Rate of helium evolution .................. | 3.67 |
| Electrical counting of alphas from weighed and purified radium in ionization chamber | 3.61 |

Vous voyez qu'il y a beaucoup de valeurs et qu'il y a des déviations assez grandes ; les résultats sont groupés dans l'ordre chronologique.

Table II

*Production d'hélium par les particules alpha du radium en solution.*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Compte du nombre de particules ..................... | 3.4 | 3.72 | 3.7 | 3.40 | 3.66 | 3.61 |
| Charge électrique............ | 3.22 | 3.15 | 3.50 | 3.48 | 3.68 | 3.65 |
| Génération de chaleur........ | 3.75 | 3.72 | 3.63 | 3.68 | | |
| Accumulation de radium .... | 2.98 | 3.53 | 3.47 | 3.47 | | |
| Évolution de l'hélium ....... | 2.9 | 3.88 | 3.70 | 3.33 | 3.67 | |

Dans la Table II nous avons groupé les résultats suivant les méthodes différentes. A savoir : compte du nombre de particules ; charge électrique ; génération de chaleur ; accumulation du radium ; évolution de l'hélium.

Compter les particules alpha, c'est là la plus ancienne méthode. Nous avons la valeur 3.4 pour la première expérience, puis 3.72, ensuite 3.7 et d'autres valeurs.

On a toujours obtenu des valeurs basses en mesurant l'accumulation de radium ; et l'évolution de l'hélium dans les solutions de radium a fourni des résultats très irréguliers. Néanmoins les expériences avec l'hélium de Sir James Dewar ont donné le nombre 3.7, et la dernière et plus précise détermination faite en 1938 par Günther, de Kœnigsberg, un de mes anciens collaborateurs, est en accord parfait avec cette valeur.

Kohman critique toutes les autres méthodes, et il le fait avec beaucoup de raison, je crois ; mais il ne porte aucune attention à la méthode de l'évolution de l'hélium. C'est pourtant la plus intéressante, me semble-t-il, parce que, ici, nous n'avons pas une comparaison des rayons gamma et les résultats sont encourageants. Je veux attirer l'attention sur l'accord que Günther a obtenu avec ses expériences ; il avait une quantité de 16 mg de radium en solution et il a attendu l'évolution de l'hélium pendant 92 heures, puis 119, 120 et 150 heures. La production par milligramme de radium et par seconde a été à peu près la même partout : 1.35, 1.36, 1.37, $1.37 \times 10^{-12}$ cc. Ainsi il est dommage que Kohman — je ne sais pourquoi — n'ait pas porté attention à cette méthode.

Pourtant l'appareil de Günther, de 1938, n'était pas aussi maniable que celui que nous possédons maintenant à Durham et dans lequel nous avons introduit depuis quelques améliorations. Je crois que l'appareil est maintenant tellement perfectionné qu'on peut être certain que les résultats peuvent être comparés favorablement avec les résultats de toutes les autres méthodes, et qu'ils sont obtenus par une méthode plus directe.

Je ne veux pas vous donner trop de détails sur la technique expérimentale, parce que c'est toujours très ennuyeux, mais si vous vous intéressez à une description de cet appareil, je vous signale qu'elle paraîtra dans le *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, nouvelle publication qui va sortir dans deux semaines peut-être, et cette description figurera dans le premier numéro.

Au cours de ce travail, nous avons déterminé la quantité d'hélium dans l'air de la stratosphère à 60 et 70 km d'altitude. Le problème est très voisin, mais il y a des différences ; quand on compare la quantité d'hélium dans la stratosphère avec l'air ordinaire, la quantité absolue d'hélium n'est pas importante,

tandis que dans notre problème c'est justement le point cardinal.

Dans le problème qui nous intéresse maintenant, il y a d'autres points à regarder. Par exemple, on doit être sûr de la quantité de radium mise en solution. Il faut que le sel de radium soit tout à fait pur et qu'il corresponde exactement à la formule originale. Nous n'avons pas encore obtenu une telle préparation jusqu'à maintenant, et c'est une des raisons pour lesquelles je ne peux pas vous donner des résultats définitifs. Mais avec l'aide des Directeurs de la Société Générale des Minerais à Bruxelles, nous espérons recevoir un trésor qu'ils ont gardé depuis 1934, le chlorure de radium que Hoenigschmid avait préparé au cours de ses déterminations du poids atomique du radium, préparation qui est 100 % pure, ce qui est nécessaire pour ces déterminations. Quand nous aurons reçu cette préparation et calibré notre appareil dans des unités absolues, et non plus seulement dans des unités relatives comme c'était suffisant pour l'analyse de la stratosphère, nous espérons avoir l'exactitude nécessaire.

La plus grande difficulté consiste à purifier les petites quantités d'hélium. Ces impuretés se composent principalement de vapeur d'eau, d'oxygène et d'hydrogène, et il faut séparer sans perte les quantités d'hélium qui sont seulement de l'ordre de grandeur de 1/1.000.000 cm³. Vous pouvez imaginer que c'est une opération assez délicate. Si nous avons une quantité de chlorure de radium de 10 mg, il suffit de laisser l'hélium s'accumuler pendant une journée environ pour en avoir une quantité de cet ordre qui est très commode pour notre appareil dans sa condition actuelle.

Après avoir fait le vide, on fait accumuler le gaz ; on électrolyse de nouveau, on fait passer les gaz par toute la longueur de l'appareil et en même temps on fait entrer un peu d'oxygène en surplus du gaz électrolytique ; tout l'oxygène se condense dans le charbon refroidi à la température de l'azote liquide. Ensuite, on ferme une valve, de sorte que seulement la partie finale de l'appareil est offerte aux gaz.

Maintenant il faut éliminer l'hydrogène ; nous le brûlons avec l'oxygène, sur un catalyseur de palla-

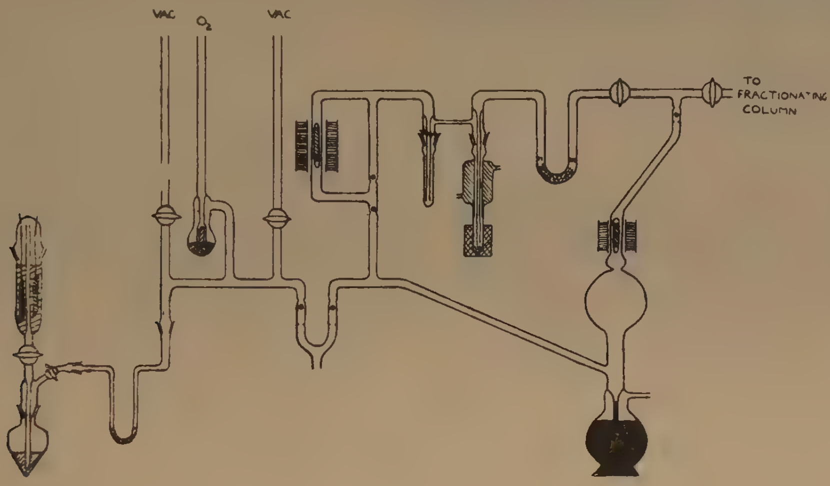



Fig. 1.

dium. On utilise pour cela une sorte de pompe magnétique qui permet aux gaz de circuler dans cette partie. La vapeur d'eau est condensée au cours de ce processus. On fait cette opération pendant une demi-heure environ, et à la fin on condense le surplus d'oxygène sur charbon refroidi.

Sans entrer dans les détails, vous voudrez peut-être voir comment l'appareil fonctionne, et les clichés que je vais vous montrer maintenant sont une description de cet appareil à hélium, qui a été développé de celui que nous avions employé à Kœnigsberg. La figure 1 montre la disposition générale de l'appareil. Vous voyez à la gauche un récipient où se trouve le chlorure de radium ; au début, ce récipient contient de l'air atmosphérique qu'on déplace au moyen d'un appareil d'électrolyse : les gaz, oxygène et hydrogène, sont dirigés de cette solution vers la pompe à vide. En même temps, de la neige carbonique retient la vapeur d'eau.

Dorénavant, nous devons avoir uniquement l'hélium ; tous les autres gaz étant condensés ou combinés avec d'autres produits et adsorbés. Mais si par quelque hasard il y avait une entrée d'air dans l'appareil, il n'y aurait plus seulement l'hélium, il y aurait de l'hélium et du néon. On ne peut pas condenser le néon, il faut le séparer de l'hélium par un frac-

tionnement. La figure 2 va vous montrer cette opération.

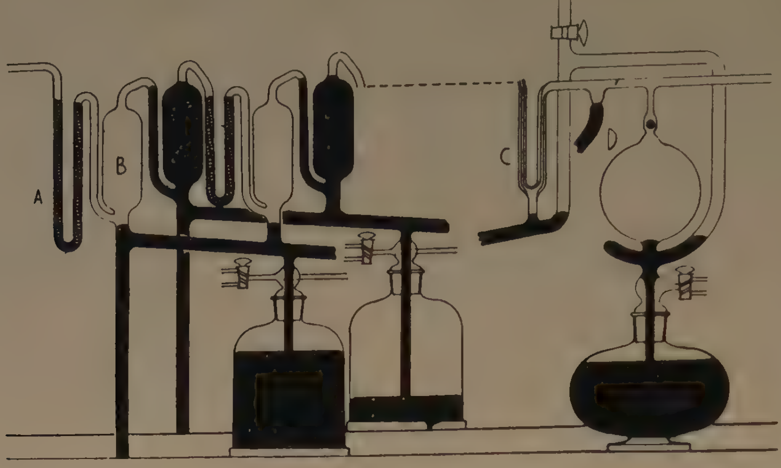



Fig. 2.

Voici la partie de l'appareil utilisée pour le fractionnement de l'hélium et du néon. Cette partie a été soigneusement développée parce que c'était nécessaire pour nos recherches sur la composition de l'air de la stratosphère où nous avions eu besoin de la même opération. Il s'agit essentiellement de l'adsorption et de la désadsorption fractionnée dans des tubes de charbon, effectuées au moyen de réservoirs remplis de mercure, et vidés plus tard de leur contenu. Il n'y a pas seulement les quatre réservoirs que vous voyez ici, il y en a une douzaine ; dans chaque intervalle, entre les noirs et les blancs, se trouve un tube de verre rempli de charbon où on condense une fraction de néon. Le néon est plus facilement condensé que l'hélium ; après avoir répété l'opération une douzaine de fois, on peut être assuré que l'hélium est accumulé au bout de l'appareil, le néon étant retenu dans le charbon.

Ce fractionnement a seulement pour but de prouver la pureté de l'hélium. On ne peut pas l'examiner par des méthodes spectroscopiques, parce que la décharge électrique peut causer une perte d'hélium. La preuve de la pureté de l'hélium, c'est qu'à la fin des opérations, tous les réservoirs, excepté les derniers, sont entièrement vides ; il n'y a pas déflexion du manomètre de Pirani.

Voici la dernière partie de l'appareil (fig. 3). Elle consiste en deux jauges de Pirani qui sont basées sur les changements de résistance électrique dans un fil de nickel. Au début ces deux jauges sont tout à fait vides. Quand il y a une petite quantité d'hélium dans une des jauges — qui sont immergées dans du nitrogène liquide — il y a une conductibilité pour la chaleur du fil de nickel, vers la paroi de la jauge de Pirani, et la température du fil est plus basse ; en conséquence, sa résistance aussi est plus basse, et la différence entre la résistance électrique de ces deux

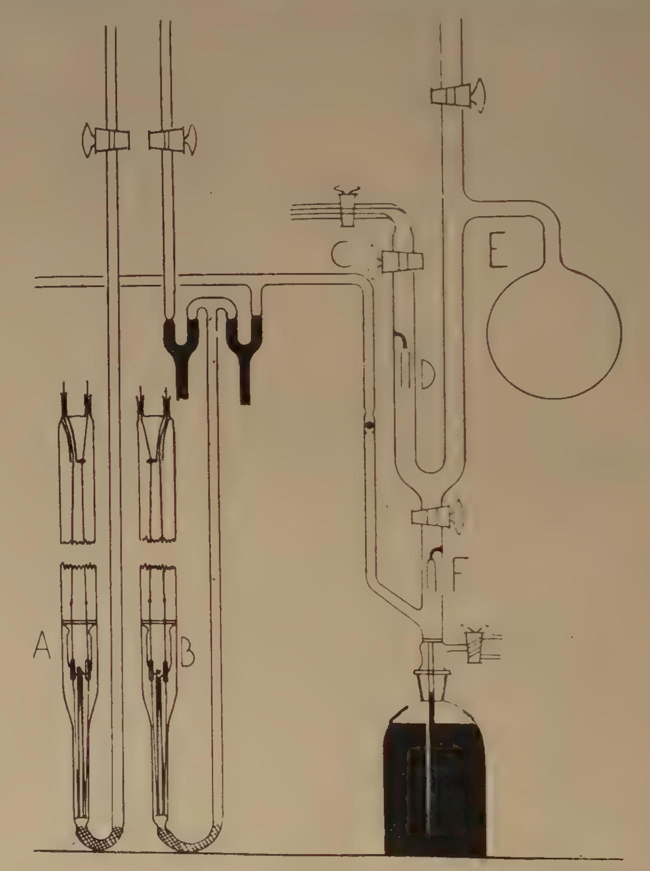



Fig. 3.

fils indique la quantité d'hélium. Si tout va bien, nous avons une déflexion du galvanomètre pendant

les premiers fractionnements de nos gaz, et plus tard, rien du tout. Mais si une entrée d'air s'est produite, vous vous en rendez compte parce que, par la suite, quelques réservoirs contiennent un autre gaz, qui ne peut être que du néon.

Tel est le principe de la méthode, et comme je l'ai dit tout à l'heure, nous avons fait seulement les expériences préliminaires, qui ont bien confirmé notre opinion que cette méthode doit être suffisante pour ce problème. Toutefois, je ne puis pas encore vous donner de nombres ; dans quelques mois, j'espère avoir des résultats précis.

---

DISCUSSION

**Le Président.** — We thank Professor Paneth for his report, and we look forward very much to hearing the final results of these experiments.

**Professeur Failla.** — Have you introduced a known quantity of helium into the radium solution to see whether any is lost in the process ?

**Professeur Paneth.** — Certainly we could do that, but we have made similar experiments quite frequently and know the result. Ce n'est pas une difficulté sérieuse. Dans tous les cas, il faut vider pendant cinq heures, parce qu'il y a le dépôt actif ; il faut attendre la complète dséintégration du dépôt actif, et après cinq heures, on peut-être absolument sûr que pas une fraction d'hélium n'est retenue.

**M^me^ Joliot-Curie.** — La production d'hélium qu'on mesure, est-ce celle du radium, ou bien du radium avec le radon et les dépôts actifs ? Je veux dire ; on chasse le radon et les dépôts actifs, mais on accumule pendant combien de temps après ?

**Professeur Paneth.** — Pendant peut-être vingt heures.

**M^me^ Joliot-Curie.** — Alors, il se forme à nouveau un peu d'émanation.

**Professeur Paneth.** — On en tient compte par les formules d'accumulation de Bateman ; c'est purement une question de calcul, parce que les périodes sont connues avec assez de précision.

# IONIZATION OF LIQUIDS BY RADIATION

by Dr. Lauriston S. TAYLOR, National Bureau of Standards, Washington.

Our studies of the ionization produced in liquids by X-rays were temporarily discontinued nearly 10 years ago and only relatively recently have been resumed.

I should mention at the outset that our main purpose in the program is of a somewhat utilitarian nature — namely to attempt to provide a means for measuring radiation in tissue or tissue-equivalent material. We quickly discovered, however, that we could not accomplish our purpose as readily as we had originally anticipated and perforce have engaged in a number of studies designed to give us a clearer picture of the phenomena involved. This work is now being carried out mainly by Mr. Brown of the Bureau's Radiation Laboratory. I understand that related studies are being carried out at M. I. T.

In general, we have sought to measure directly or indirectly all of the ion pairs produced in a known small volume of liquid having, without the presence of radiation, a very high resistivity. Most of our exploratory work has been performed with purified $CS_2$ even though we realize that this will not serve adequately as a tissue-equivalent liquid. For the latter purpose we plan ultimately to use tetrahydromethylnaphtholene or ligroin or a mixture of the two.

To review very briefly : it is well known that when a liquid is ionized by radiation the ions are so closely packed that it becomes impossible to remove them from the region of formation before recombination takes place. This holds for field strengths up to 60 or 70 kv/cm at which point all liquids in our experience will break down. This phenomena was studied by Jaffe as far back as 1913 and he developed a theory, based on the idea of columnar ionization, by means of which the ionization production may be indirectly evaluated.

In very brief form Jaffe's theory leads to a relationship :

$$\frac{I_x}{I_\infty} = k \frac{1}{X f(x)}$$

For very high field strengths $f(x)$ approaches 1 and a plot of $1/I_x$ against $1/X$ approaches a straight line which can be extrapolated to give the reciprocal of the current at infinite field — in other words the saturation current.

This relationship has been tested under some limited circumstances and found to be reasonably satisfactory. On the other hand we have more recently encountered some conditions where it apparently does not hold.

Zanstra has evaluated the $f(x)$ for the case of gases at high pressures. We have used his evaluation successfully for air at moderate pressure and I am presently having Mr. Fano of our Laboratory investigate the extension of Zanstra's « J » function to the case of liquids.

Up to the present we have developed our explanation of the behavior of a liquid ionization chamber around a somewhat qualitative picture of a barrier layer built up at the face of the electrodes. For want of a better base, most of our experiments are approached from this direction. (We would welcome any suggestions for a new approach).

A liquid under the stress of a high d.c. field shows an initial conduction current which usually decays with time. When exposed to radiation the phenomenon is repeated under very much magnified conditions. Qualitatively this could be explained on the basis of a space charge or of a barrier layer. The space charge idea is not readily tenable since among other things you would expect it to develop almost immediately upon the production of the ions. The barrier idea seems a bit more tenable since it takes some time to develop, or once formed, to dissipate.

To test this we performed some measurements to find out how long it takes to build up a potential barrier. Some measurements reported in 1936 are now being repeated under more refined circumstances (And now we begin to encounter the situation where every refinement makes things worse).

We have built a square wave voltage source operating up to 10.000 volts, using 715-B high current triodes for cleanly switching the voltage without introducing transients. As in the earlier mecha-

nical square wave generator, the voltage wave from is alternately positive and negative with a dead interval of the same length between each pulse. Current measurements are then made at any desired interval after the start of a pulse.

On the above basis let us explore what might happen in the case of a cell which exposed continuously to a fairly heavy dose of X-rays. At the outset, there will be a large accumulation of ions in the cell which will start to move the instant the field is applied. The bulk of the ions should be removed in a time equal to the transport time across the cell — something of the order of 0,03 sec. The development of a barrier potential during this interval would be small so that for times shorter than this we might possibly expect a maximum current. For longer times the current should start to fall off.

Actually this only partly occurs : Apparently the initial current is very large decreasing to a somewhat level value between .02 and .03 sec and then decreasing exponentially.

The situation is different if the cell is exposed to radiation only for a short interval prior to making the current measurement. By means of a synchronized shutter the cell exposure begins at time zero for one pulse. Thus, there is no opportunity for a large accumulation of ions in the cell. In this case the curve remains essentially flat for .03 sec and then decays as before.

I don't off-hand see any good explanation for these results.

Another result, recently observed, has puzzled us. For cells exposed to radiation we have applied the Jaffe theory with moderate success to determine the current at infinite field. Now Jaffe's theory postulates the formation of ions, in discrete isolated clusters of very high ion density. For $\gamma$-rays or relatively weak X-rays this picture may hold — for very intense radiation it may fail. We now find that if we apply the reciprocal plotting idea to the measurements of the dark current the plot is apparently rectified to a straight line.

This is surprising and quite contrary to all our earlier measurements, even though we have tried to duplicate the conditions closely. Of course one must bear in mind that the dark currents are very small, and any curvature in their plot may have little significance. On the other hand if the effect is real it would throw doubt on the validity of our application of Jaffe's theory. It might be that the results of our reciprocal plotting are fortuitous and yet this if very hard to believe in view of our determination of the emission constant of radium and of comparisons between air and liquid ionization measurements. We would certainly welcome some suggestion leading to an explanation of these observations, but based on a volume ionization concept.

One difficulty with our earlier measurements has recently come to light, namely the conductivity changes in the fuzed quartz spacers used in our early cells. We were aware of the possibility of this effect from the very start and thought we had made adequate checks to prove or disprove its existence. Now, however, with our improved measurement technique, it appears that quartz shows somewhat similar effects to those in $CS_2$ only on a reduced scale. Though smaller than for liquids its effect is still so large that we cannot understand how it was missed before.

A number of new materials suitable for electrode spacers have been studied. Most are either worse than quartz by very large factors or are soluble in the liquids in which we are interested. Polyethylene appears to be the most satisfactory but has the disadvantage of being soft, thus making it difficult to assure accurate plot spacing.

To eliminate these problems we are now using glass cells with re-entrant electrodes. These have many disadvantages from the point of view of absolute measurements. On the other hand for purposes of avoiding difficulties such as I have mentioned above there are several disadvantages. 1° Being of all pyrex glass with electrodes of gold plated on platinum, it is possible to chemically clean the cell ; 2° the ground joint on top permits accurate relocation of the electrodes ; 3° rounding of the electrode edges avoids any tendency to break down there.

The few measurements made with this cell prior to my departure showed improved reproducibility but I can't say for sure that its use will resolve our difficulties.

Last week I reported in London, on a method for measuring very intense X-rays (of the order of $10^5$ r/min) where the ionization density was so high that saturation could not be achieved. This consisted essentially in using a very narrow radiation beam so that the electric field could penetrate it sufficiently to withdraw all of the ions before loss by recombination could occur.

More on a hunch than good reasoning we tried a similar thing with a glass cell similar to the one I just described. Here we used a 2 mm spacing between electrodes. The beam was arranged so as to

pass between the plates instead of through them as in all of our earlier experiments. The limiting slit was about .05 mm wide × 2 mm long and could be rotated through 90°. Thus, we could have a thin rectangular beam parallel to the plates and passing between them without touching. When rotated to a position perpendicular to the plates, the beam extended from one plate to the other.

The currents were small, because of the very small beam used, whereas the dark currents were comparably large, so that measurement conditions were not ideal. However, the following results were obtained (These must be definitely considered as provisional for the time being).

1° With the beam in the 90° position the general characteristics of the measurement were the same as before-saturation could not be reached, but the reciprocal plots gave an extrapolated value of the current.

2° When the beam was rotated to the position parallel to the plates, the saturation curve flattened out and there was evidence of direct saturation being reached at field strengths of some 30.000 volts/cm.

There was some scattering, of result, particularly in the extrapolated values, but the results are good enough to warrant pursuing this method of attack. Now if the results which I have just outlined, and which must for the moment be regarded as provisional, are correct, it means that we must modify our whole concept of columnar ionization.

The artifice of columnar ionization is not required to explain these results. It appears to be mainly a matter of producing the ionization in a region which is so thin that the electric field can penetrate it sufficiently to withdraw the ions produced.

Furthermore, if the results are real it leads us to wonder about the real significance of Jaffe's theory and the later work by Zanstra. For there is no doubt that their ideas have led to profitable results — particularly in the case of gases at elevated pressures.

Also, assuming for the moment that the results are correct, we are not left in a much happier position regarding our basic problem of measuring tissue dosage. Here one of the basic problems is to provide a liquid cell which can be placed in a tissue-equivalent liquid for radiation measurement. This presupposes the reception of radiation in all directions — a requirement completely opposed to the one I have just outlined.

---

## BIBLIOGRAPHY

« Ionization of liquid carbon disulphide by X-rays ». F. L. Mohler and Lauriston S. Taylor. — *J. Research. NBS*, **13**, 677 (1934), RP 735. *Also Am. J. Roentgenology*, **34**, 84 (1935).

« Ionization of Liquids by X-rays ». L. S. Taylor and F. L. Mohler. — *Phys. Rev.*, vol. XLVII, p. 805 (1935).

« Time Factors in the ionization of liquid carbon bisulphide by X-rays ». Lauriston S. Taylor. — *J. Research. NBS*, **17**, 557 (1936), RP 927.

## DISCUSSION

**Le Président.** — We thank Dr. Taylor for his report, and we propose to take a few minutes for discussion.

I would like to ask Dr. Taylor what the general accuracy of measurement in the ionization of liquid is likely to be under best conditions. What does it add up to ? 10 ? 20 ?

**Dr. Taylor.** — That is difficult to say. I would say, at the present time, about 10 %.

**Dr. Burton.** — I have a rather unprofound question to ask. How pure are these liquids that you are working with ?

**Dr. Taylor.** — I have just to take the chemists' word for that. Our liquids were purified for us by our chemistry people, and they said that they were pure. That is all I know. Our only criteria there was that the dark current remained fairly small with voltage. As long as this remains small, we do not worry about the absolute purity of the liquid.

**Dr. Burton.** — I am afraid I made a wrong impression. I was not referring to the probability of there being water in the liquid. I was concerned about this : there are two different ways you can have ionization. It seems to me, therefore, that if you can get negative ion formation in some cases, it might affect the reproductibility of the results. Now oxygen is something which can be readily presented as an impurity, and when oxygen is there, you get negative ions, and it might change the picture considerably from the positive to the negative charge. That was the only thing I was implying there.

At the higher energies at which you are working it is altogether possible that you may have ionization which involves positive and single negative ions in a primary act.

**Dr. Taylor.** — I cannot give you answers to those questions. I would like very much to think about them.

**Pr. Evans.** — What was your percentage of saturation ? What fraction of the ions was radium gamma rays ?

**Dr. Taylor.** — Under normal conditions I think it is of the order of 65 % at field strengths of 60 kv/cm.

**Pr. Evans.** — We were using similar experiments and getting only 3 % ; that is from gamma rays, so the questions of the use of chambers like this is a thing we are a little dubious about. These are chambers which are somewhat like a tissue chamber. It is a lucite wall with decane and heltane filling.

**Dr. Taylor.** — Can you use decane and heptane without contaminating it ?

**Pr. Evans.** — Yes, beautifully.

**Dr. Taylor.** — We have been thinking about doing some work like that but we have not done it yet.

**Dr. Failla.** — How do you determine this percentage ?

**Pr. Evans.** — It is on the assumption that the electrode voltages are of the order of magnitude of 38, which is quite different. It is quite an assumption.

**Dr. Gray.** — Do they mean that there is more bulk ionization imposed on it ? When you have your slit the wrong way, you have a lot of bulk combination.

**Dr. Taylor.** — Yes, you certainly do under those circumstances with the beam that way.

**Dr. Gray.** — It would be rather devastating to what I say next, if you say that columnar theory is not right.

---

# THE PRESUMED DISTRIBUTION OF IONS AND EXCITED GROUPS IN LIQUIDS

by the Dr. L. H. GRAY, Radiotherapeutic Research Unit. London.

I have been asked to discuss primary processes which take place when liquids, and particularly water, are exposed to ionising radiations. I thank you for the honour of giving me this assignment but I am extremely conscious of my inadequacy to this task and I should like, at the outset, to make apology in particular for two serious defects in this talk. The first is that I have little to contribute beyond what is already in the published literature ; the second is that almost all that one can say about the ionisation of liquids is based on inference and not on direct experimental observation. The quantum mechanical treatment of the loss of energy by ionising particles has been very beautifully and concisely set out quite recently by Niels Bohr (1). The agreement between theory and experiment at every point at which it is possible to test the theory is such as to inspire complete confidence in the application of the theory to our problems. As yet, however, many of the parameters which are of importance to us as radiobiologists have never been accurately evaluated. The picture which I shall try to build up of the conditions which prevail in water, through which an ionising particle has passed, will therefore be subject to varying degrees of uncertainty, which I shall try to assess.

Since the non-ionising primary radiations — X-rays, gamma rays and neutrons — produce their chemical and biological effects through the intermediary of the electrons, protons and recoil atoms which they set in motion, our discussion reduces to a consideration of the effect of these particles, together with the alpha particles of polonium, and of radon and its decay products, which have also been quite extensively used in radiobiological research.

Through interaction between the electric charge of the moving particle and that of the orbital electrons, energy is transferred from the former to the latter. The amount transferred is independent of the sign of the charge carried by the moving particle, so that there is no intrinsic distinction between lectrons on the one hand, and protons and alpha particles on the other. The transfer of energy is determined by the magnitude of the nett charge and by the speed of the moving particle, by the binding energy of the orbital electrons in the medium traversed, and by the closeness of the collision.

When the collision is a close one, the energy transfer is large and may suffice not merely to ionise, but to eject the electron with sufficient energy to influence other molecules in its turn. A proportion of ions therefore occur in *clusters*, the distance between individual positive ions is the cluster being around 3 mμ in water. Such relatively large energy transfers are practically confined to molecules which are actually traversed by the ionising particle. They therefore originate on the geometrical track. The relative frequency with which clusters of 2, 3 or more ion pairs occur is little affected by the speed of the particle or the nature of the medium. The ratio of the number of *clusters* to the number of *single ionisations* is, however, affected to a much greater extent by the nature of the medium, since more distant collisions, in which the interaction is of the nature of a resonance phenomenon, make an important contribution to the number of single ionisations. The following table, computed by Lea (2) for water, shows the relative frequency with which clusters of different size occur.

TABLE I

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cluster size, $\nu_0$ ............ | 1 | 2 | 3 | 4 | 8 | 16 |
| Cluster frequency, $f$......... | 0.45 | 0.22 | 0.11 | 0.10 | 0.07 | 0.05 |

(Table VII from *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **36**, 101, 1940 by E. KARAMICHAILOVA and D. E. LEA).

Still larger energy transfers lead to branch tracks, or delta rays, which are easily visible along the Wilson cloud chamber photograph of an alpha particle track.

Lea first stressed the importance of taking these branch tracks into account when computing the probability that a proton or alpha particle will influence a small biological structure, such as a virus or gene. According to his estimates the delta rays increase the effective length of track of a 2 MeV proton by about 40 % and *trebles* the ineffective lenght of a 4 MeV alpha particle track. The total number of ions associated with all the delta ray tracks, on the other hand, is not more then 5-10 % of that along the main alpha particle track. If ionisation were equally effective biologically and chemically, irrespective of its location, this small contribution could be ignored. This is, in general, however, not the case, and the small proportion of delta ray ionisation will assume importance in circumstances in which, for some reason, the main alpha ray track ionisation has very low radiochemical or radiobiological efficiency. An example of this is the inactivation of carboxypeptidase, which has been discussed by Dale, Meredith and myself (3). The alpha ray ionic yield was observed by Dale to be only 8 % of the X-ray ionic yield and could be wholly accounted for by the delta ray ionisation. In view of the sensitivity of X-ray induced radiochemical change to oxygen concentration, the delta rays could also introduce a degree of dependence of an alpha ray induced radiochemical change on anaerobiosis, even if the effect of the main track ionisation were independent of oxygen tension. The proportion of delta ray energy decreases rapidly with the energy of the primary alpha particle, as shown in the slide.

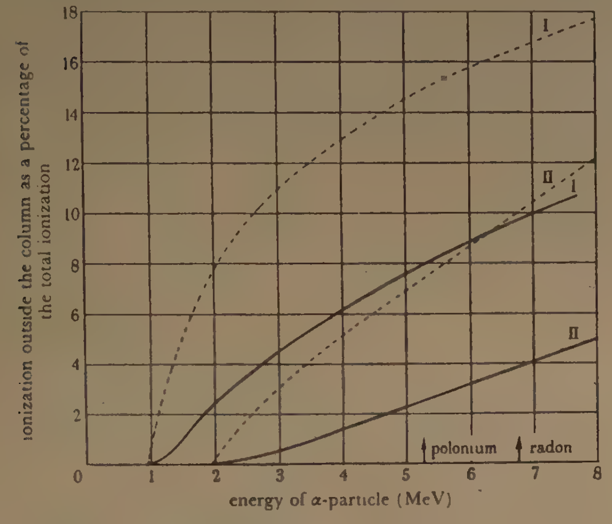



Fig. 1. δ-ray ionization. The ordinates show the ionization produced by all δ-rays at distances greater than an arbitrary distance, *d*, from their point of origin, expressed as a fraction of the total α-particle ionization. Broken lines, abscissae refer to the instantaneous energy of the α-particle. Full lines, abscissae refer to the initial energy of the α-particle. In each case curve I refers to $d = 0{\cdot}015\ \mu$ in water and curve II to $d = 0{\cdot}04\ \mu$ in water.
(Published as fig. 7 in « The Inactivation of an Enzyme (Carboxypeptidase) by X and *a*-Radiation » by W. M. Dale, L. H. Gray and W. J. Meredith, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A, **242,** 33, 31 st May 1949).

We have so far considered mainly energy transfers associated with close collisions. Molecules situated at somewhat greater distances from the path of the particle will, in general, be excited but a proportion will also be ionised, even though the energy transfer computed by classical methods falls far short of the ionisation potential of the molecule. The following diagram presents data computed by E. J. Williams (4) (nearly 20 years ago) and shows the distance from the geometrical path of a 100 kV electron at which ionisation and excitation are produced as the particle passes through 1 cm. of hydrogen at atmospheric pressure.

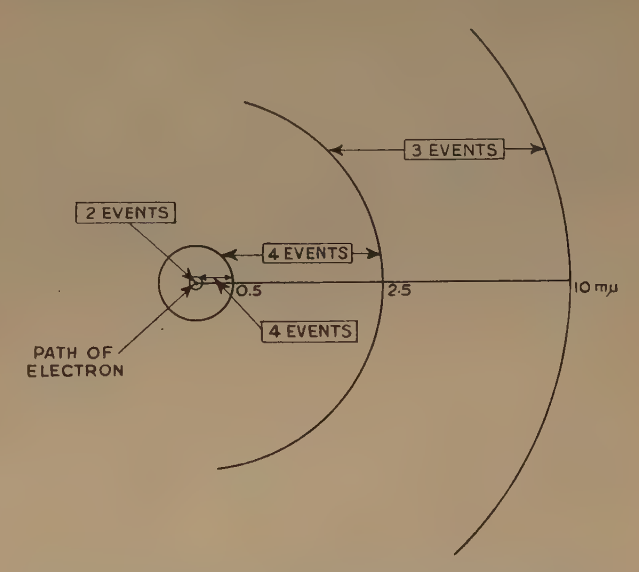



Fig. 2. — Distribution of primary ionisations & excitations around the track of a 100 kV electron. E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A, **139**, 1933.

The same total number of ionisations and excitations will occur in a length of about 1.7 μ of water. The lateral distribution, however, would not be expected to be greatly different from that computed by Williams. Any change would be in the sense of a contraction because the field due to the moving particle will at large distances be appreciably diminished by polarisation of the medium. We conclude that for a 100 kV electron (and for slower particles)

the majority of the primary excitations and ionisations will lie within about 2 mμ of the geometrical path.

An interesting increase in the radius of action of the ionising particle occurs at cosmic ray energies, as shown by the following table given in Williams' paper.

TABLE II. — *Radius of action of a fast electron passing through hydrogen gas.*

| Energy (volts) | $\beta = v/c$ | Radius of action (cm.) | Primary ionisation per cm. |
|---|---|---|---|
| $10^5$ | 0.55 | $1 \times 10^{-6}$ | 6.3 |
| $10^6$ | 0.944 | $3 \times 10^{-6}$ | 2.5 |
| $10^7$ | $0.9_{2}89$ | $2 \times 10^{-5}$ | 2.9 |
| $10^8$ | $0.9_{4}88$ | $2 \times 10^{-4}$ | 3.6 |
| $10^9$ | $0.9_{6}88$ | $2 \times 10^{-3}$ | 4.3 |
| $10^{10}$ | $0.9_{8}88$ | $2 \times 10^{-2}$ | 5.0 |
| $10^{11}$ | $0.9_{10}88$ | $2 \times 10^{-1}$ | 5.6 |
| $10^{12}$ | $0.9_{12}88$ | 2 | 6.3 |
| $10^{13}$ | $0.9_{14}88$ | 20 | 7.0 |

(Taken from *Proc. Roy. Soc.*, A., **139**, 163, 1933 by E. J. WILLIAMS).

Most of the ionisations and excitations will fall within about one-fifth of the « radius of action » defined by Williams. Even so, it is interesting to note that at electron energies of 50 MeV which are now accessible to experiment, the primary excitations and isolated ionisations will be spread throughout a cylinder some 2,000 mμ in diameter, and at 10 MeV throught a cylinder some 100 mμ in diameter.

The proportion in which the energy is shared between ionisation and excitation can be markedly influenced by orbital electron configuration. With sufficient accuracy for our present purpose, I think we may assume that the total energy expended per ion pair formed in liquid water is $\sim$ 28 *e*V, and further that the energy is roughly equally shared between ionisation and excitation.

Theory indicates that the rate of loss of energy by the ionising particle should be little influenced by chemical binding. In agreement with this, the stopping power of gases and solids is observed to be an additive property of their constituent atoms to a fairly high degree of accuracy. Departures of the order of 10 % in the rate of loss of energy by alpha particles in liquid water, as compared with water vapour, were observed long ago by Michl and by Phillip and have recently been again reported by Appleyard (5). Important as this discrepancy is for neutron and alpha ray dosimetry, it is not of a magnitude to be significant in the present state of radiobiological theory. The total energy dissipated per micron of track in water by all particles having speeds greater than the orbital electron velocities may, therefore, be regarded as known with sufficient accuracy. All but a negligible fraction of this energy is transferred instantaneously to the energy of ionisation and excitation of the water molecules, but the distribution of the energy between ionisation and the probable modes of excitation is a major gap in our fundamental knowledge. It is observed experimentally in the case of gases that the number of ions formed per unit energy transfer is constant to a degree which is at first surprising in view of the wide difference in ionisation potential of the molecules in question. Fano (6) has shown, however, that this follows in a general qualitative sense from the fact that a relatively small degree of excitation is to be expected with electronic configurations which give rise to high ionisation potentials. Appleyard has recently found the mean energy expended by 4 MeV alpha particles per ion pair formed in water *vapour* to be 88 % of that in air. Proportionately, the value for fast electrons in water *vapour* would be expected to be about 28 *e*V. We shall certainly not go far astray if we assume the same value in building up a qualitative picture of the ion distribution in liquid water.

When water vapour is ionised by very slow electrons, $H_2O^+$ ions appear at about 13 *e*V due to the removal of a non-bonding oxygen electron, and the starting point of most discussions of radiation change in aqueous solution, following Weiss (7) and Lea (2) has been taken to be the formation of $H_2O^+$ which is assumed to dissociate at once into $H^+$ and OH, and the attachment of the ejected electron to a distant water molecule, forming $H_2O^-$, which immediately dissociates into H and $OH^-$.

I am not in any disagreement with this standpoint, and as I hope to show, it leads us to expect important differences between high and low ion density radiations, which appear to be in agreement with experiment. We should, however, not overlook the other less abundant charged species formed by electron impact in water vapour which have been discussed in some detail by Dainton (8) viz. $HO^+$, $H^+$(or $H_3O^+$), $O^+$, $H_2^+$ and $H^-$ — the latter presumed to result from the dissociation of excited water molecules, which have become negatively charged by resonance capture of a slowly moving electron.

Account has to be taken of the fact that about as much energy is dissipated in excitation as in ionisation. Lea has pointed to the low quantum efficiency of U. V. radiation as a reason for believing

TABLE III. — *Positive ions formed by electron impact in water vapour.*

| Ion | $H_2O^+$ | $HO^+$ | $H^+$ | $H_3O^+$ | $O^+$ | $H_2^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Associated atom or radical | – | H | OH | OH | $H_2$, 2H | O, O |
| Relative abundance at 50 v. | $10^3$ | $2 \times 10^2$ | $2 \times 10^2$ | $2 \times 10^2$ | 20 | 5 |
| Relative abundance at 100 v. | – | $2.3 \times 10^2$ | $0.5 \times 10^2$ | ? | 20 | 0.7 |
| Appearance potential in volts | 12.7 | 18.9 | 18.9 | 12.7 | 18.5 | 33.5 |
| Appearance potential in volts | 13.0 | 18.7 | 19.6 | 13.8 | 18.8 | $23 \pm 2$ |
| | | | | | 28.1 | |

(Taken from *Journ. Phys. and Col. Chem.*, **52**, 490, 1948 by F. S. DAINTON).

that the energy of excitation is not so important biologically as the ionisation. Despite the fact that the excitations greatly outnumber the ionisations, this conclusion is probably a fair inference in general, in the sense that the excitation without the ionisation would be much less effective. An exception might, however, have to be made in the case of the induction of those gene changes which result in *reversible* mutations.

At this point I have a small experimental contribution to report, which relates to the fate of this energy of excitation. The observations were made by Mr. Boag with electrons from our 2 MeV electrostatic generator. When air was exposed to dose rates of the order of $10^6$ r/sec., the light emitted from a few millimeters of path length gave well marked spectra in a few minutes, which at the level of dispersion of the Hilger quartz spectrograph used in this experiment, appeared as a line spectrum distributed throughout the U. V. and visible regions. When the same electron beam was completely absorbed in water all trace of a discrete spectrum disappeared. Instead a continuous spectrum was observed, which was identified as that due to Cerenkov radiation — the continuous emission which accompanies the passage of a charged particle through any medium at a speed greater than the phase velocity of light in that medium. Below 260 kV the Cerenkov spectrum vanished in water in accordance with theory and no spectrum at all was observed, though the exposure times were increased 30 fold. Since Cerenkov radiation represents a rate of dissipation of energy of only a few kV per electron per cm. path in water, it is clear that of the 260 kV total energy dissipated by each electron in the water, of which $\sim$ 140 kV is undoubtedly absorbed as energy of excitation, at most $\sim$ 1/30 th of 3 kV or 0.1 *k*V is re-emitted as radiation in the U. V. or visible region of the spectrum. Thus, virtually the whole of the energy of excitation not utilised in causing dissociation must be degraded below quantum energies $\simeq$ 1 *e*V in a time short compared to the radiative lifetime of the molecule. It seems likely that, at least in the case of the more densely ionising particles, this thermal energy may serve to provide any energy of activation which may be necessary for the ensuing chemical changes.

The high ionic efficiencies characteristic of radiochemical reactions are undoubtedly related to the fact that the two radicals OH and H formed by dissociation of the positive and negative ions respectively are initially separated by such a distance that there is opportunity for interaction with the solute, even at concentrations of $10^{-4}$ and $10^{-5}$ M. before recombination can take place. It is therefore particularly unfortunate that we have no experimental observations at all from which to deduce directly the mean separation of the positive and negative ions at the time of their formation in liquid water. Lea brought forward two lines of indirect evidence :

1° Klemperer's observation of the location of drops condensed on the negative ions formed by an alpha particle passing through moist hydrogen at reduced pressure in a Wilson cloud chamber ;

2° Jaffe's estimate of the mean separation of positive and negative ions in *n*-hexane, as judged by the relation between charge and collecting voltage when normal hexane is irradiated by beta rays.

In each case, the estimated mean separation corresponded to about 15 mμ of unit density material and the distance 15 mμ was therefore adopted as the best estimate of the mean separation of $H_2O^+$ and $H_2O^-$ in liquid water.

We shall accept 15 mμ and assume that this is also the best estimate for the mean initial separation of the two radicals formed by dissociation of the ions.

We are in now a position to build up a picture of the condition of an aqueous medium immediately after an ionising particle has passed through it. The primary positive ions are irregularly spaced along and close to the geometrical path. Their number increases from an average of 3 per micron for fast beta particles to 1,000 per micron for alpha particles. A negative ion is associated with each positive ion but separated from it on the average by some 15 mμ. This situation is depicted on the next slide for a

60 kV electron, a 1 kV electron and an alpha particle.

1° In the 60 kV electron track the mean spacing of the positive ions is considerably greater than 15 mμ. After dissociation of the ions to form radicals, the chemical kinetic situation is that of interaction between the solute and a random mixture of H and OH radicals in $10^{-4}$ molar concentration, which occupies initially a cylinder 15 mμ in radius and which expands by diffusion at such a rate that the radius is increased seven-fold and the concentration reduced to $10^{-6}$ molar before the first collision between radicals is likely to occur.

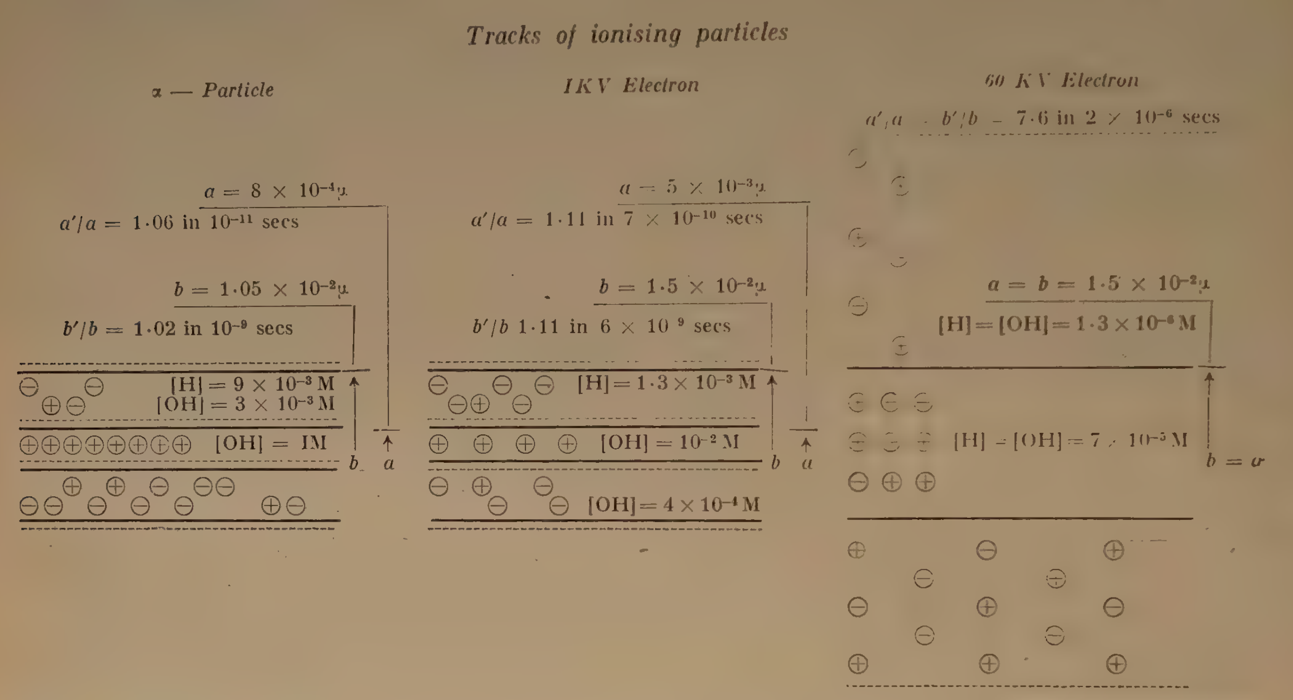



Fig. 3. — The dotted lines show the expansion of the columns during the time that 50 % of the radicals make one collision.

2° Contrast with this the situation within the alpha particle track. The negative ions occupy a cylinder of 15 mμ radius as before, but the primary positive ions are very tightly packed into a cylinder closely surrounding the geometrical path of the particle. Assuming instantaneous dissociation, the hydroxyl radicals will be formed at an initial concentration approaching 1 molar. This inner column of concentrated hydroxyl is surrounded by a sheath in which hydrogen atoms predominate at a concentration of around $10^{-2}$ molar, but which contains also some hydroxyl derived from the larger ion clusters and delta rays, at about one-third the hydrogen atom concentration. Combination between hydroxyl radicals in pairs to form $H_2O_2$ is obviously strongly favoured within the inner column, especially when the large amounts of energy released are taken into consideration. $H_2O \rightarrow H^+ + OH$ is exothermic to the extent of 5 *eV*. It is therefore likely that the hydroxyl radicals will be formed in an *activated* state but even if the available energy were shared equally among all molecules and radicals within the inner column the energy available to each would still be an appreciable fraction of 1 *eV*. Account has also to be taken of the fact that, since there are as many hydrogen ions as hydroxyl radicals formed, the reaction between hydroxyl radicals is taking place in something like a 1 N concentration of hydrogen ions.

This favours the formation of hydrogen peroxide. Moreover, Derbyshire and Waters (9) have recently pointed out that hydrogen peroxide becomes an exceptionally powerful oxidant under conditions of high pH.

The exceptional conditions which prevail for a very short period of time within this inner column appear to provide a very natural explanation of the characteristic ability of high ion density radiation to produce $H_2O_2$ with relatively high ionic efficiency and to an extent which is little affected by changes in oxygen concentration, pH and temperature, as

demonstrated so clearly by the recent experiments of Bonet-Maury and Lefort ([10], [11]).

3° We may note in passing in connection with these authors' observations with supercooled ice that the energy release within the inner column of alpha particle track is more than sufficient to liquefy the ice, even when the initial temperature is that of liquid air, so that the hydrogen peroxide observed in these experiments with supercooled ice may, in fact, have been formed in a liquid phase.

4° The disposition of positive and negative ions within the alpha particle track, shown in the slide, would also account for the low efficiency of alpha radiation in inactivating the enzyme carboxypeptidase referred to earlier in this paper, since this enzyme is insensitive to hydrogen peroxide. We may indeed expect a low ionic yield for alpha radiation compared with X-radiation for any solute which reacts with hydroxyl radicals, but not with formed hydrogen peroxide. At the same time, removal of hydroxyl radicals by formation of hydrogen peroxide might favour a hydrogen atom reaction with any solute present in sufficient concentration to compete with reaction $H + H \rightarrow H_2$.

5° Incomplete as the physical data are in many respects, I think it is clear that the initial conditions which prevail in a liquid immediately after the passage of a *densely ionising particle* are sharply contrasted with those resulting from the passage of a *high speed electron*. The transition should occur when $\frac{1}{\Delta}$, the mean distance between primary positive ions, is very much less than B, the mean separation of positive and negative ions at the moment of formation. Corresponding to our crude estimate of $B \sim 15$ mμ, we have $\frac{1}{\Delta} \ll 15$ mμ or Δ very much greater than 65 primary ions per micron. Now $\frac{1}{\Delta}$ is $\sim \frac{1}{4}$ B for (an electron having an energy of 1.5 kV; a proton having an energy of 3 MeV; an alpha particle having an energy of 12 MeV).

In terms of Lea's estimate of B, we should therefore expect to observe the transition from high ion density to low ion density reactions to occur with alpha particles $\sim$ 12 MeV instantaneous energy (or, say, 24 MeV initial energy), and with 12 MeV neutrons.

6° This slide shows the variation with ion density of the efficiency of different ionising radiations with respect to a number of biological changes which these radiations induce. If one tries to relate efficiency to biological structure, two puzzling features of this curve call for explanation.

*a*) One has to explain why the sensitive structures are of comparable size in cells of such widely diffe-

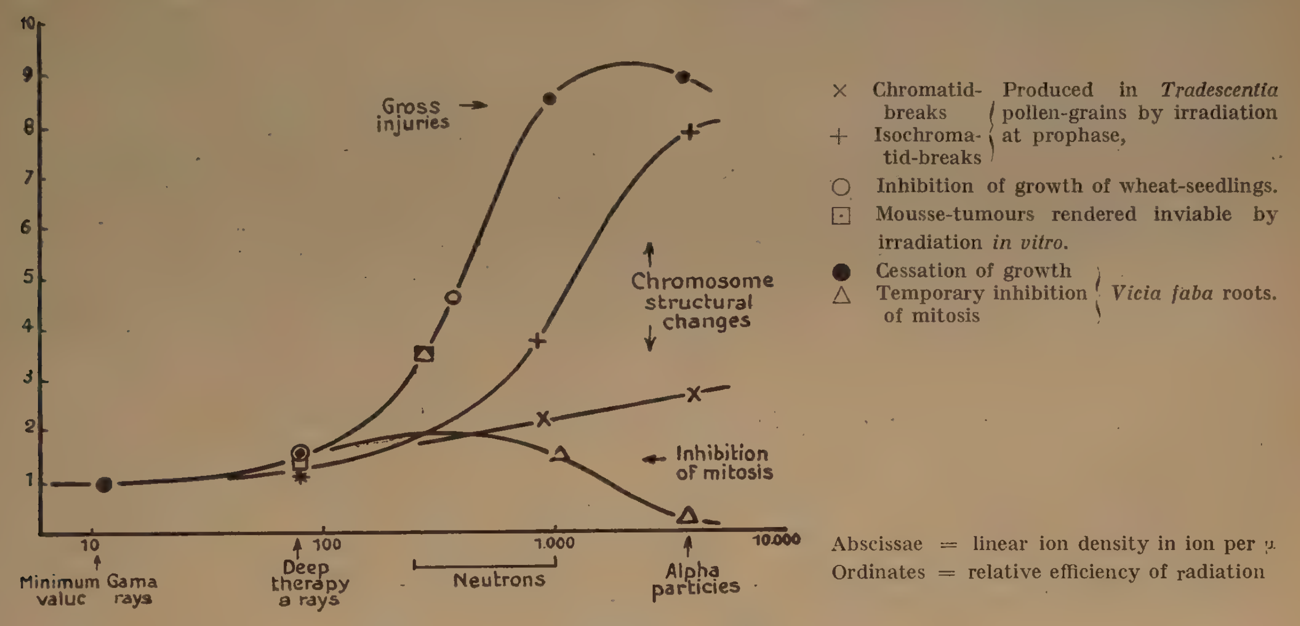



Fig. 4. — Relative efficiencies of ionizing radiations.
(Published as fig. 3 in « Comparative Studies of the Biological Effects of X-rays, Neutrons and other Ionizing Radiations » by L. H. Gray in *Brit. Med. Bull.*, 4, 11, 1946).

rent size and type as, say, root meristems, mouse lymphoma and human epidermis.

*b*) One has to explain why the transitional radiations (16 M*e*V neutrons) are those for which the ion spacing is only about one-fiftieth of the size of the structure, namely, the chromosome, which in the case of root meristems one has independent reason for believing to be the structure principally affected.

Observing that the transitional radiations are just those which satisfy the condition $\frac{1}{\lambda} \sim \frac{1}{4}$ B, I think we are compelled to reexamine the efficiency curve from the standpoint of radiation chemistry.

## RÉFÉRENCES

(1) Bohr, N. — « The Penetration of Atomic Particles through Matter », Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Math.-fys. Meddelelser, **18**, 8, 1948.
Bohr, A. — « Atomic Interaction in Penetration Phenomena », Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Math.-fys. Meddelelser, **24**, 19, 1948.
(2) Lea, D. E. — « Actions of Radiations on Living Cells », Cambridge University.
(3) Dale, W. M., Gray, L. H. and Meredith, W. J. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A., **242**, 33, 1949.
(4) Williams, E. J. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **139**, 163, 1933.
(5) Appleyard, R. K. — *Nature*, **163**, 526, 1949.
(6) Fano, U. — *Phys. Rev.*, **70**, 44, 1946.
(7) Weiss, J. — *Nature*, **153**, 748, 1944.
(8) Dainton, F. S. — *Jour. Phys. and Coll. Chem.*, **52**, 490, 1948.
(9) Derbyshire, D. H. and Waters, W. A. — *Nature*, **165**, 401, 1950.
(10) Bonet-Maury, P. and Lefort, M. — *Nature*, **162**, 381, 1948 ; *Jour. Chimie Phys.*, **47**, 179, 1950.
(11) Lefort, M. — *Jour. Chimie Phys.*, **47**, 624 and 776, 1950.

## DISCUSSION

**Dr. Burton.** — Do I understand that in the experiments you described at the end oxygen was present during the irradiation ?

**Dr. Gray.** — Yes, oxygen was present. (At this point demonstrated on blackboard). The curve which I have drawn represents the efficiency of different ionising radiations in inhibiting root growth. At the high ion density end of this curve the biological effects are almost independent of oxygen concentration, as has been demonstrated by the experiments of Read and Thoday with α-radiation. At the low ion density end of the curve, the biological damage is very markedly dependent on oxygen concentration so that if irradiation is carried out anaerobically the biological efficiency is very greatly reduced. This is the situation generally encountered when electrons are the ionising particles, by contrast with α-particle effects which are nearly independent of oxygen concentration.

**Dr. Burton.** — Is this evidence for the suggestion that the effective entity is hydrogen peroxide ?

**Dr. Gray.** — You, as a chemist, are in a much better position to judge whether this is the correct interpretation of the results. This suggestion has been made and appears to be supported by the fact that the factors which influence the biological efficiency of different radiations have been shown by Bonet-Maury and Lefort to influence hydrogen peroxide production in a closely similar manner. This holds in particular for ion density dependence and the influence of oxygen concentration.

# EFFETS DE RECUL DANS LES SUBSTANCES FINEMENT DIVISÉES EXPOSÉES AUX NEUTRONS

par Pierre JORDAN, de l'École Polytechnique de Zürich.

---

On sait que les atomes qui sont le siège d'une réaction nucléaire subissent un recul dont l'énergie peut aller de quelques dizaines à quelques centaines de milliers d'électrons volts. Les reculs d'énergie élevée ont trouvé entr'autres une application dans la méthode de l'émanation de Hahn, qui utilise l'effet de recul consécutif à l'émission d'une particule alpha par la substance mère de l'une des émanations naturelles. Dans le travail dont il est question ici, nous avons tiré parti de ce même effet, lors de l'irradiation de substances solides aux neutrons rapides, pour réaliser une séparation et une concentration, dans une autre phase, des radioéléments engendrés selon les réactions $(n, p)$ et $(n, \alpha)$.

Le principe appliqué à cet effet consiste à exposer aux neutrons des poudres mouillées par un liquide approprié, constitué le plus souvent par une solution aqueuse. Les atomes activés subissant un recul susceptible d'atteindre un millier de couches atomiques, il s'en suit que ceux d'entre eux qui sont situés à une distance de la surface des grains inférieure à leur parcours peuvent, si la direction de leur trajectoire le permet, franchir cette surface et quitter le grain au sein duquel ils ont été formés. Si la substance est irradiée à sec, les atomes considérés pénètrent dans un grain voisin et échappent à une extraction, tandis que si la poudre est irradiée sous forme de bouillie après addition d'un liquide, la pellicule liquide entourant chaque grain suffit à freiner et à arrêter les atomes radioactifs expulsés des grains, et il n'y a plus qu'à séparer les deux phases par filtration, après l'irradiation, pour obtenir dans le liquide, sous une forme impondérable, une partie du radioélément formé pouvant atteindre jusqu'à 60% de l'activité totale engendrée.

Les facteurs essentiels conditionnant l'extraction sont les suivants :

1° Le radioélément formé doit être soluble dans le liquide, faute de quoi il demeure adsorbé au solide et échappe entièrement à l'extraction. C'est ainsi que le radiocuivre formé lors de l'irradiation d'oxyde de zinc ne se laisse extraire que si l'eau mouillant l'oxyde contient une trace de sel de Seignette ou d'ammoniaque suffisante pour solubiliser le cuivre par formation d'un complexe. De même si l'eau est remplacée par du benzène pour l'irradiation, l'activité ne se laisse extraire qu'en traitant après coup l'oxyde par l'une des solutions citées.

2° Les effets d'adsorption jouent un rôle important, car, même si les propriétés adsorbantes du solide irradié sont faibles, ce dernier se trouve présent en grande quantité — nous avons généralement irradié 30 à 50 g. de substance — et sa surface spécifique doit être choisie aussi grande que possible.

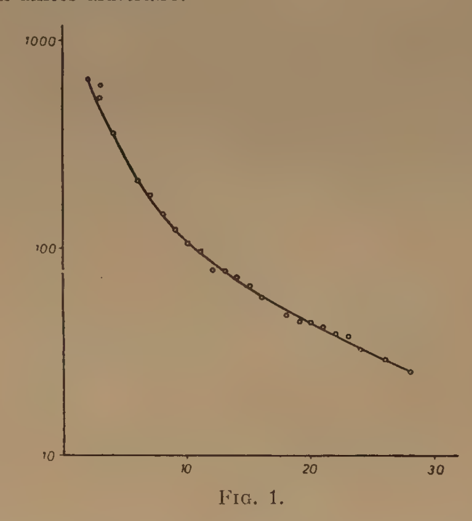



Fig. 1.

L'influence de l'adsorption peut être montrée par l'expérience suivante : Nous avons irradié avec des neutrons lents 50 g. de bioxyde de manganèse sec. Nous avons ensuite extrait avec de l'eau le radiomanganèse situé à la surface des grains et s'y trouvant à l'état bivalent par suite d'effet Szilard. L'extraction s'effectua en traitant successivement le solide avec plusieurs quantités de 32 cc. d'eau. Chaque quantité fut filtrée deux fois à travers le solide,

l'expérience ayant montré que c'était suffisant pour permettre à l'activité d'atteindre pratiquement son équilibre de répartition entre les deux phases. La figure 1 représente le logarithme de l'activité de chaque filtrat, exprimée en unités arbitraires, en fonction du nombre des extractions déjà effectuées.

La courbe obtenue de cette manière présente d'abord une branche fortement inclinée le long de laquelle les activités des filtrats diminuent comme les termes d'une progression géométrique décroissante, ainsi qu'on doit s'y attendre en l'absence d'adsorption. Puis la courbe se continue par une branche légèrement incurvée et de pente plus faible, le long de laquelle l'activité ne diminue plus que très lentement d'un filtrat au suivant. Cette partie de la courbe correspond à un domaine de concentrations ou l'adsorption joue un rôle prépondérant, et on peut montrer que l'étude analytique d'une telle courbe dans la région en question permet, par exemple, d'évaluer les constantes empiriques de la formule de Freundlich par laquelle on peut définir les caractéristiques d'adsorption du système considéré. La rétention des radioéléments due à leur adsorption fut généralement éliminée par l'addition de quelques mg. d'entraîneur.

3° Les effets de recristallisation et d'échange entraînent une désagrégation et une reformation du réseau de la substance irradiée, et les atomes radioactifs disséminés dans les régions considérées participent à ces effets de transport. Il s'en suit une diminution ou un accroissement du taux d'extraction observé, selon les propriétés cristallographiques de la substance irradiée et du radioélément formé. Les exemples suivants illustrent ce qui précède :

*a*) De l'oxyde de zinc préalablement mis en équilibre par un contact prolongé avec de l'eau présenta un taux d'extraction de 8 %, égal au double de celui observé avec une préparation du même oxyde mouillée peu avant l'irradiation. La dissolution d'un sel de zinc dans l'eau entraîna l'échange de ce métal entre les deux phases du système, ce qui eut pour effet d'empêcher complètement l'extraction du radiocuivre en dépit de l'addition de fortes quantités d'entraîneur.

*b*) Du radiomanganèse fut engendré dans de l'hydroxyde ferrique en exposant ce dernier à des neutrons rapides. L'irradiation de l'hydroxyde sous forme de bouillie, avec de l'eau contenant quelques mg. de manganèse comme entraîneur, permit d'isoler dans la solution, après filtration, 2 à 3 % de l'activité totale formée. Mais il apparut que la dissolution d'une petite quantité de sel ferrique dans le liquide entraînait un passage massif du radiomanganèse dans la phase liquide. La figure 2 représente la fraction de l'activité totale passée dans la solution en fonction du temps. La courbe 2 se rapporte à une expérience faite avec 60 g. de $Fe(OH)_3$ et 5 g. de fer sous forme de $FeCl_3$ dans 150 cc. d'eau contenant 0,5 g. d'ions Mn. La courbe 1 représente le résultat d'un essai où la solution ne contenait au début que 0,5 g. d'ions $Fe^{+3}$. Par suite d'hydrolyse due à une faible alcalinité de l'hydroxyde utilisé, le fer primitivement en solution passa entièrement dans la phase solide et l'on remarque que l'extraction du radiomanganèse cessa dès l'instant où l'échange du fer entre les deux phases fut interrompu après que ce dernier eût disparu de la solution [1].

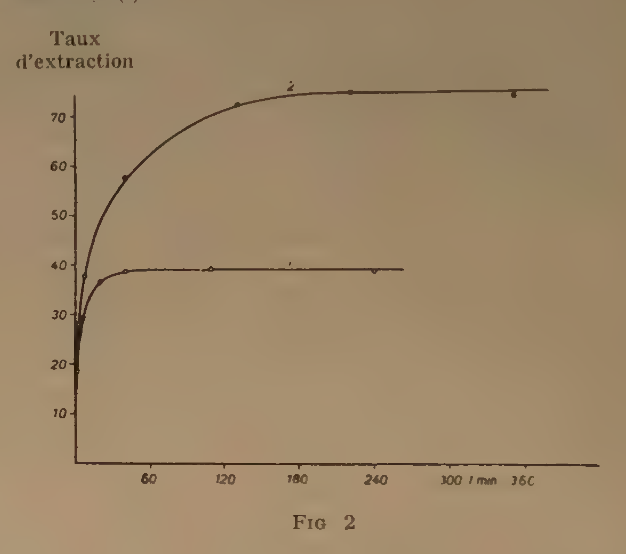



Fig 2

Nous avons calculé le taux d'extraction auquel on peut s'attendre lors d'une irradiation effectuée dans les conditions indiquées. Nous avons tenu compte à cet effet :

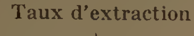
du spectre d'énergies des neutrons Li-D d'après les données expérimentales de Richards ;

de la section efficace relative à la réaction (*n*, *p*) en fonction de l'énergie des neutrons, évaluée par analogie avec les valeurs connues pour certains éléments ;

de la relation parcours-énergie des atomes de recul, établie par interpolation à partir des données expérimentales de Blackett, Lee et Feather relatives aux reculs des atomes de F, O, N, Ar observés à la chambre de Wilson.

Nous avons admis une distribution isotrope des atomes de recul dans le système du centre de gravité des particules participant à la réaction. Comme le processus nucléaire (*n*, *p*) est d'une manière générale

endothermique, il s'ensuit que les trajectoires des atomes de recul dans le système du laboratoire sont contenues dans un cône d'axe parallèle à la direction d'incidence des neutrons et dont l'ouverture varie avec l'énergie de ces derniers. Nous avons achevé le calcul à l'aide de quelques considérations géométriques simples où intervient essentiellement le rapport surface/volume des particules de la substance irradiée.



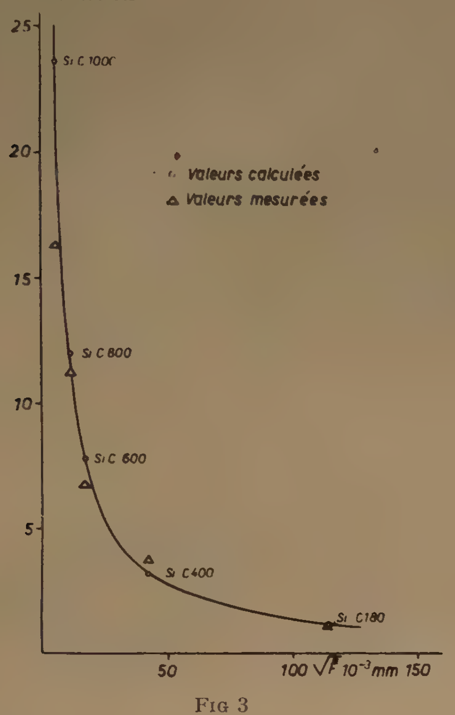




Fig 3

La figure 3 reproduit les valeurs expérimentales et calculées telles qu'elles se présentèrent dans le cas du carbure de silicium dont l'irradiation engendre l'aluminium radioactif de masse 28. Le taux d'extraction figure en ordonnée. Nous avons porté en abscisse le « diamètre » des particules mesuré au microscope et défini arbitrairement par la racine carrée du produit *a*, *b* des côtés du rectangle dans lequel on pouvait inscrire le contour des particules tel qu'il apparaissait au microscope.

Les valeurs représentées se rapportent à des échantillons de carborundum homogénéisés par sédimentations répétées. On remarque un accord surprenant entre les valeurs mesurées et calculées. Toutefois, au-dessous d'une certaine valeur du « diamètre » (SiC 1000), l'extraction observée croît bien moins rapidement que le voudrait la théorie. L'explication en a déjà été donnée par Zimens dans l'exposé de sa théorie sur la méthode de l'émanation : les dimensions des espaces intergranulaires diminuent en même temps que celles des grains, et, à partir d'une certaine valeur limite, l'épaisseur de la couche liquide séparant les grains devient inférieure au parcours des atomes de recul qui peuvent ainsi pénétrer dans les grains voisins et échapper à l'extraction.

L'extraction de l'activité ne présente la variation indiquée dans le cas précédent, en fonction des dimensions des particules, que si la forme de celles-ci reste la même pour des particules de différentes grandeurs. Dans le cas de certaines poudres d'aluminium, par exemple, qui sont constituées par des paillettes dont l'épaisseur varie beaucoup moins que les deux autres dimensions, le rapport surface/volume ne change que peu d'un échantillon à l'autre et le taux d'extraction demeure presque constant.

Je termine en signalant les possibilités d'emploi du procédé décrit à des fins préparatives. Celui-ci est caractérisé par la séparation spontanée qu'il permet d'obtenir, d'une part entre les radioéléments formés et la substance irradiée présente en grande quantité, et d'autre part entre les éléments engendrés selon les réactions $(n, p)$ et $(n, \alpha)$ et ceux produits selon les réactions $(n, \gamma)$ et $(n, 2n)$, ces derniers étant des isotopes de l'élément irradié et n'apparaissant pas dans la phase liquide par suite d'échange avec le solide.

Deux cas pratiques se présentèrent à notre Institut où l'on demanda aux chimistes d'isoler le sodium de masse 25, dont la période n'était que d'une cinquantaine de secondes, et l'aluminium de masse 28 et de période égale à 2,3 min. issus respectivement du magnésium et du silicium par réaction $(n, p)$. L'irradiation de bouillies aqueuses d'oxyde de magnésium et de terre d'infusoires ($SiO^2$) permit d'atteindre le but cherché dans des cas où il ne pouvait être question d'entreprendre une séparation par une méthode chimique ordinaire.

Cette méthode doit présenter un intérêt particulier dans le cas des terres rares, nous n'avons pu toutefois la mettre en pratique du fait que nous ne disposions pas de ces éléments en quantités et à un degré de pureté suffisants.

(*) Des expériences effectuées depuis le Colloque de Radiophysique, en corrélation avec des observations aux rayons X, ont montré que l'hydroxyde de fer utilisé était complètement amorphe, et que l'effet décrit disparaît déjà entièrement avec un oxyde ne présentant qu'un diagramme de rayons X extrêmement faible. Le phénomène cité peut ainsi servir d'indicateur très sensible pour l'étude de l'état d'hydratation de certains oxydes.

# « POLYMERISATION AS A GUIDE TO TRACK DISTRIBUTION »

by F. S. DAINTON
de Ste Catherine's College. Laboratoire de chimie physique. Cambridge.

Vinyl compounds in dilute aqueous solution are readily polymerised by the indirect action of ionising radiations absorbed by the water. The initiation step is the reaction with the monomer of a fraction of the H and OH radicals formed in the primary radiochemical act to create the appropriately substituted ethyl radical which then grows by the usual type of radical propagation reaction. By the use of $D_2O$ as a solvent and infra-red analysis of the end groups of the polymer so formed, it can be shown that both H and OH can each start polymerisation chains. The polymerisation method has many other advantages e. g. it is insensitive to added $H_2O_2$ or to change of pH, and the chemical change is large and easily measured. A further interesting feature of these reactions is the possibility of using them to gain information concerning the relative, and possibly also the absolute, mean distance apart of the particle tracks, and it is the purpose of this communication to consider this aspect.

In the first place it is important to notice that when a given monomer is polymerised in aqueous solutions by X or $\gamma$ rays the reaction kinetics are entirely different from the case when the same monomer is polymerised by H atoms or OH radicals generated by some other means at a uniform rate throughout the whole volume of the system. For example, Mr. James has found that the overall rate of polymerisation of acrylonitrile by H atoms produced by photochemical electron transfer from reducing anions and cations is proportional to the square root of the intensity of light absorbed. Likewise, Mr. Smith has observed that the polymerisation rate of the same monomer when initiated by OH radicals formed by photo-dissociation of $H_2O_2$ is also nearly proportional to the square root of the intensity of absorbed light. By contrast Mr. Collinson finds the rate of $\gamma$ ray initiated polymerisation of acrylonitrile in pure water to be proportional to a power of the dose rate (R) which decreases from a value of almost unity at low dose rates to 0.2 at the highest dose rate. In this last named case the overall rate is in fact proportional to $R^n(m_1)^2$, $n$ varying from 1 to 0.2, and, in passing, it is worth recalling, that the polymerisation of 40 % styrene in ethyl bromide initiated by recoil protons and bromine atoms has been shown by Magat to follow the $R(m_1)^2$ law. Since the conditions and chemical reactions involved are the same for both the $\gamma$ ray-and-photochemically-initiated reaction we must attribute the difference in the kinetics to the only remaining possibility, namely, that the spatial distribution of the radicals is not the same in the two cases.

We may consider this non-uniformity of radical distribution in the following manner. The kinetic chain length of the growing polymer can be determined and is, by definition, equal to $k_p(m_1)\tau$ where $k_p$ is the propagation velocity constant (presumed to be the same in value as when photochemical initiation is used). $\tau$, the lifetime of the chaim may thus be found, and in this time the growing polymer will be displaced through a distance $\Delta = \sqrt{2D\tau}$ where D is the appropriate diffusion constant. Now let $d$, be the average distance apart of the sites at which polymerisation is initiated in adjacent electron tracks. Two cases arise : ($a$) if $\Delta > d/2$ growing polymer molecules from adjacent tracks will mingle freely before they are terminated and the system should exhibit similar kinetics to the photochemically initiated systems ; ($b$) if $\Delta < d/2$ growing polymer chains are terminated before they mix by diffusion. In the latter case each track may be regarded as a separate volume element of reaction and we should expect the gross rate of reaction to be the product of the number of tracks, the rate of reaction in each track and the ratio of the track volume to the whole volume. The $R(m_1)^2$ relation may thus be accounted for.

As the dose rate is increased so an increasing proportion of the tracks will be formed in adjacent positions, and above a certain minimum dose rate *all* the tracks will be overlapping and the whole system will be one in which the rate of generation of radicals is sufficiently high to ensure that all the growing

polymer chains are terminated as well as initiated by H or OH. The rate in this region will then be proportional to $(m_1)^2$ but independant of R. Mr. Collinson's data indicate that in water irradiated with X-rays, at does rates varying from 8 to $3.10^4$ r.p.m. the situation is intermediate between these two extremes.

What conclusions may be drawn from this approach ? Firstly, if reasonable values are assumed then at 30 $r$/min the mean distance apart of Ra $\gamma$ ray tracks as initially created in water is probably not less than 3 $\mu$. Owing to the great uncertainty in the value of D this conclusion is of much less importance than the second conclusion, namely, that the same monomer can be used to locate the minimum dose rate at which the $R(m_1)^2$ law breaks down for different types of radiation. We can thus obtain relative values of the track separation for different types of radiation.

I am indebted to my colleagues Messrs. Collinson, James and Smith for permission to quote from their results before publication.

---

DISCUSSION

**Dr. Magat** : I think there is a difficulty which we may run into. The first one is the determination of the groups and the deduction of the rate relation from the molecule weight which depends on the existence or non-existence of the transfer. This may entirely falsify the results.

The second point is that you get this low proportion in very particular conditions when your pulumo is not soluble in the monochemic, or in the liquid. This is what we have got, and in this case you get extremely high molecule. weight that we can only explain by the picture the chain coils on itself extremely fast, so that termination reaction with another chain becomes impossible. If we are working in good solvent, then we get these gamma rays from exactly the square root low dense intensity.

**Dr. Dainton.** — With regard to the question of transfer with the solvent which has been raised by Dr. Magat, this would presumably be of the form

$$m_j^{\mp} + H_2O \rightarrow m_jH + OH \quad \text{or} \quad m_jOH + H.$$

We have always regarded both these reactions as highly unlikely at room temperature because of their endothermic character. I do not think the $R^n(m_1)^2$ law which we have observed can be connected with the undeniable fact that water is not a solvent for polymer, because the $I^{1/2}$ law is obeyed when photochemical initiation is employed under otherwise identical conditions.

The half power law is to be expected when $\Delta = \sqrt{2DT} \gg d/2$ (for nomenclature see my paper). This is the state of affairs when either D or T are large. Three examples of this behaviour are (*a*) the radiolysis of dilute aqueous solutions of $H_2O_2$, where both the diffusion rate and the lifetime of the chain carrier $HO_2$ are large, (*b*) radiopolymerisation of concentrated solutions of monomers in liquids which are good solvents for the polymer, where the diffusion rate may be large, and (*c*) the radio initiated gaseous chain reactions e. g. the $H_2/D_2$ exchange, the $p \rightarrow oH_2$ conversion where the relevant diffusion constants are very high.

**Dr. Magat.** — I would like to add, concerning the lifetimes, that under precipitating conditions, you obtain lifetimes of several hours, or even days, under certain conditions.

**Dr. Dainton.** — I should say that we have never experiences the long lived after effects which are the experimental warrant for Dr. Magat's statement. Using acrylonitrile in aqueous solution with either X rays or $\gamma$ rays, or H atoms or OH radicals produced photochemically, polymerisation has always ceased with extinction of the incident radiation. However, I feel that this difference between Dr. Magat's and our observation would perhaps be better discussed another time.

**Dr. Mund.** — I just want to mention that we have performed experiments, and we have found quite definitely that there is an accurate proportion between ionization and the total effect, which, on the other hand, depends on the chain length, and also, incidentally, on pressure, and the diameter of the reaction vessel. Therefore, it may be interesting to mention that in this case we have calculated on the chain length in the order of 120 units $m$, and that was under the pressure of 68 centimeters at the ordinary temperature.

**Dr. Dainton.** — I have, of course, read your work, Sir, and I think there is no inconsistency with what I have said, because in fact it is quite a different problem.

# THE DECOMPOSITION OF FATTY ACIDS BY ALPHA PARTICLES (*)

Walter L. WHITEHEAD, Clark GOODMAN, and Irving A. BREGER.
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

> « La transformation de l'oxygène en ozone nécessite une dépense d'énergie utilisable. La production d'ozone sous l'effet des rayons émis par le radium est donc une preuve que ce rayonnement représente un dégagement continu d'énergie. »
>
> P. et M. Curie
>
> C. R. Acad. Sci., 20 nov. 1899.

The chemical effects accompanying the disintegration of large amounts of strongly radioactive material were first observed by Pierre and Marie Curie (1899) during the research concerned with the discovery of radium. They were familiar with the coloration of glass and porcelain containing radioactive solutions and with the odor of ozone in the air near highly active substances. The decomposition of water in which radioactive salts were dissolved and the evolution of gas when radon came in contact with stopcock grease, were also known by the early workers. Ramsay and Soddy (1903) and Bragg (1907) made some quantitative studies of the decomposition of water, and Lind (1911) proposed a relation of the number of molecules of ozone formed to the number of ion pairs produced in oxygen when exposed to alpha particles. More extended studies were later made by Lind (1919, 1928), including those on the chemical effects of alpha particles on hydrocarbons. One outcome of these researches in radiation chemistry was the proposal by Lind and Bardwell (1926), that, if geological conditions were met where alpha radiation affected gaseous hydrocarbons, a liquid mixture of hydrocarbons similar to petroleum should be produced.

Such a proposal is contrary to the generally accepted opinion of geologists that petroleum originates chiefly from solid or semi-solid organic complexes and, after a number of measurements of the radioactivity of sedimentary rocks and associated petroleum, Bell, Goodman and Whitehead (1940) suggested that the liquid and gaseous hydrocarbons in petroleum may be formed by the effects of radiation on complex organic substances in source sediments.

As a consequence of this suggestion, the American Petroleum Institute since 1942 has sponsored a research project to determine the possible relationship between terrestrial radioactivity and the origin of petroleum. During early phases of the investigation, studies were carried out to establish the effects of alpha particles on certain pure organic substances which had been isolated in earlier research by Trask (1932) and others from bottom sea muds of the type believed to be source beds for oil. A large variety of these substances and related compounds have been bombarded both by alpha particles and by deuterons. The results of the work have been published in various journals and reprinted in the Annual Research Volumes of the American Petroleum Institute (1943-1949).

One of the most important groups studied so far has been found to consist of the straight chain fatty acids. Sheppard and Whitehead (1946), Honig (1946 and Sheppard and Burton (1946) have described the experiments preceding those reported in the present paper on quantitative studies in which saturated fatty acids ranging from acetic ($C_2$) to melissic ($C_{30}$) were exposed in the solid state to the alpha radiation from radon.

The experimental technique used for this work has

(*) This paper is a contribution from American Petroleum Institute Research Project 43C located at the Massachusetts Institute of Technology; W. L. Whitehead, Director; Clark Goodman, Physical Director.

been previously published (Sheppard and Whitehead, 1946) but will be rapidly reviewed at this time (Fig. 1). The bulb used in the bombardments has a radius of 3.8 cm. and a volume of about 200 cc. The

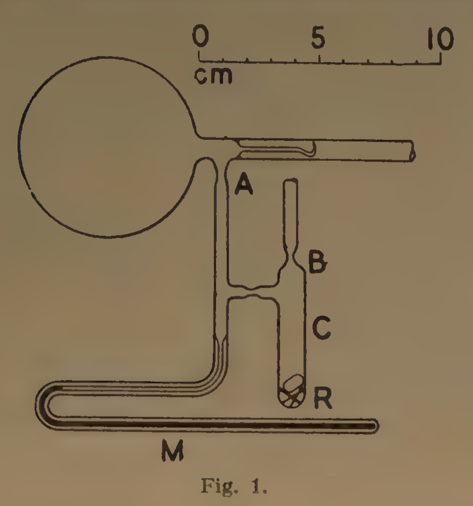



Fig. 1.

material to be irradiated is coated on its interior. The stem is provided with a hook seal, A, which may be broken by a magnetic plunger at the time of analysis. The radon needles, R, are dropped into a side chamber, C, through the evacuation tube, B. The system is then evacuated to a pressure of less than 1 mm. of mercury and the constriction at B is sealed. By careful shaking, the glass radon needles are broken under impact of the glass pellet. The side cham-

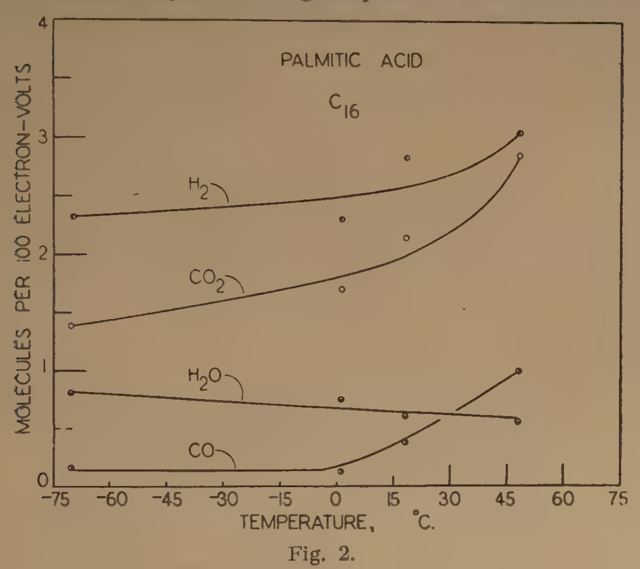



Fig. 2.

ber is then heated to assist the diffusion of the radon into the larger volume of the main bulb. A relatively small part of the radon (approximately 8 %) remains in the side chamber which is sealed off and removed. The quantity of radon in the main bulb is determined by gamma ray measurement and the bulb with attached manometer is set aside for a period of approximately six weeks, by which time the radioactivity has decayed to a negligible level. In most experiments the progress of the bombardment was followed by measuring the pressure of the gas evolved and plotting it on a curve (Fig. 2).

When early experiments were carried out with caprylic, lauric, and palmitic acids, the predominant reactions were found to be decarboxylation and dehydrogenation (Fig. 3). The decarboxylation reaction leads to the formation of carbon dioxide and the hydrocarbon corresponding to the chain of the acid. Dehydrogenation results in the formation of unsaturated acids. Hydrocarbons, therefore, could be produced by alpha-particle bombardment from the fatty acids known to exist in petroleum source sediments.

$$CH_3(CH_2)_xCH_2COOH \rightarrow CH_3(CH_2)_xCH_3 + CO_2$$

$$CH_3(CH_2)_xCH_2CH_2(CH_2)_YCOOH \rightarrow CH_3(CH_2)_xCH = CH(CH_2)_YCOOH + H_2$$

Fig. 3.

Further investigations were later undertaken with acetic, propionic, arachidic, behenic, and melissic acids. Acetic acid was bombarded at 0°C and propionic acid at —78°C to maintain the compounds in the solid state. The other acids were irradiated at room temperature.

Following irradiation, the volume of gas produced was determined and the gas was analyzed mass spectrometrically. The solid or liquid product was isolated quantitatively by vacuum distillation or saponification followed by extraction using special techniques where necessary. Since the quantity of radon used for the bombardement was carefully measured, it is possible to express yields in terms of molecules of product formed per 100 electron-volts of energy.

The yields of carbon dioxide, carbon monoxide, and water are plotted in Fig. 4. Carbon dioxide formation is greatest for acetic acid and decreases as a straight line function of the number of carbon atoms in the acid molecule. The yield of carbon monoxide is of a lower order but follows the same trend. If the carbon monoxide and carbon dioxide plots were extended, they both should cut the coordinate of zero production at a point between acids having chains of 26 and 27 carbon atoms. Water is not formed in identifiable quantities in the acetic or propionic acid bombardments. It is a minor product

of longer chain acids and inceases as a straight line function of the size of the acid molecule up to the $C_{16}$ acid. Beyond $C_{16}$ the water yield shows a tendency to decrease.

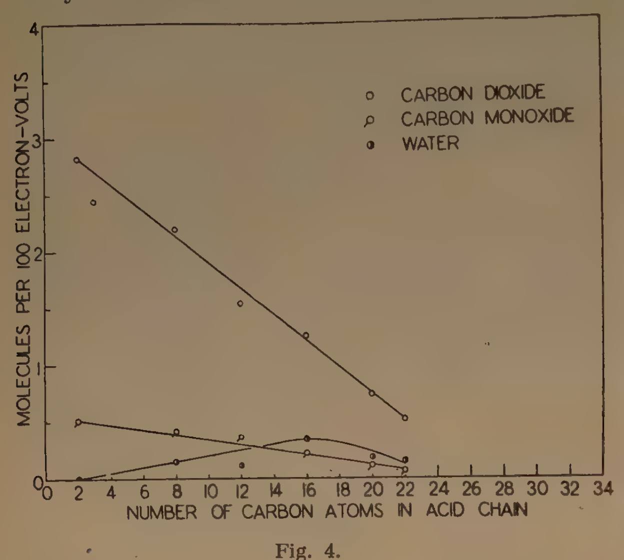



Fig. 4.

In Fig. 5 plots are shown of the hydrogen yield and of the production of hydrocarbon from the decarboxylation of each fatty acid. As in the case of the carbon dioxide and carbon monoxide, the hydro-

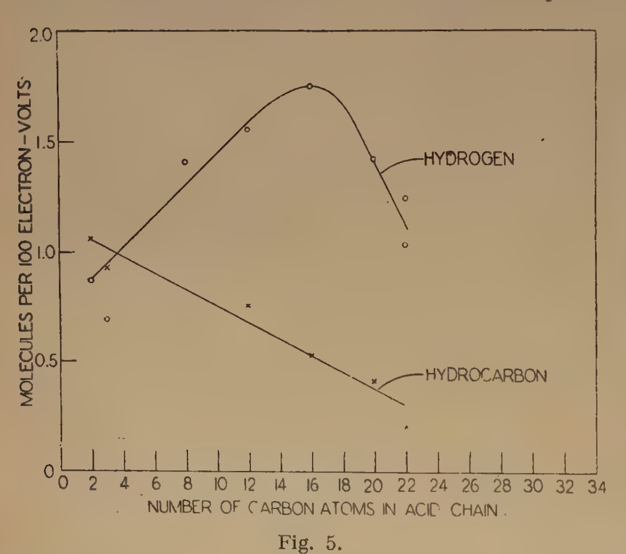



Fig. 5.

carbon yield falls as a straight line function of the size of the acid molecule. Hydrogen rises as a linear function of the acid size up to the $C_{16}$ acid. Experiments with arachidic and behenic acids have proved that the hydrogen and water yields decrease beyond the sixteen carbon acid.

Several decomposition mechanisms were considered on the basis of these curves. It appeared desirable, however, to extend the study to the $C_{30}$ range to determine if the curves would flatten out and become asymptotic to the axis of zero production. For this reason melissic acid, $C_{30}$, was obtained and bombarded, both before and after extensive purification. Figures 6 and 7 indicate that, in this range, the yields

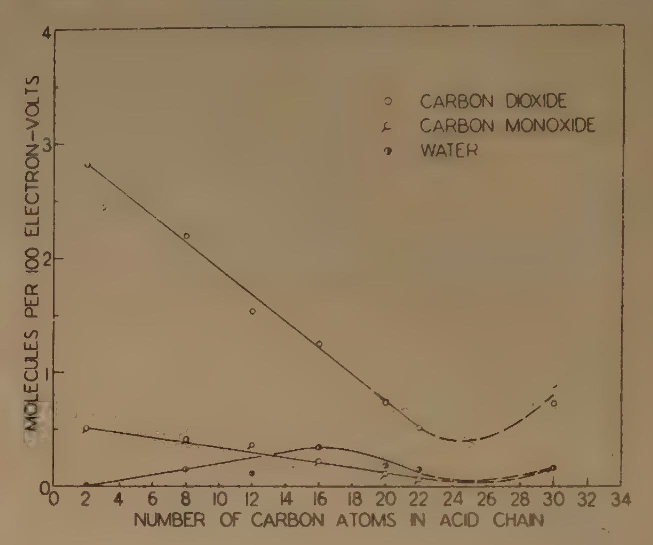



Fig. 6.

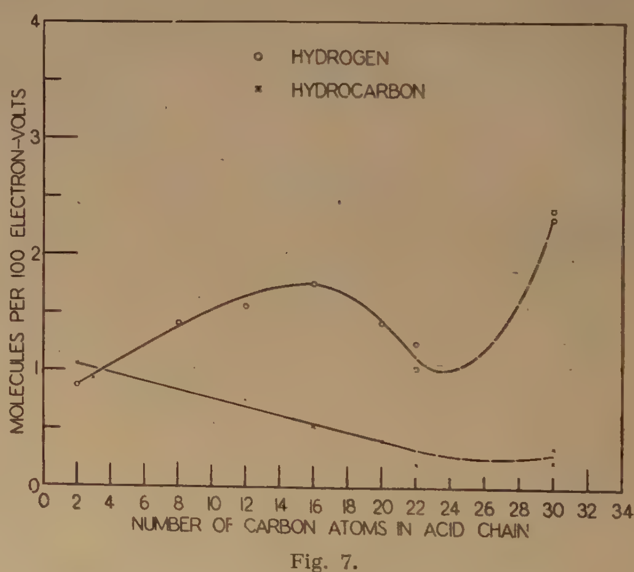



Fig. 7.

do not continue to fall and become asymptotic, but tend to rise. This last experiment indicates the difficulty of attempting to interpret data based on incomplete experiments on a group of compounds.

No explanation of the physical mechanism involved in the reactions represented by these curves will be

attempted. Nevertheless, several conclusions can be proposed on the basis of this work. It is apparent, for instance, that in the decomposition of fatty acids, the dehydrogenation reaction is far more important with the higher molecular weight compounds than the decarboxylation reaction. Moreover, there is no evidence of a variety of free radical decompositions with the lower molecular weight acids such as has been suggested in the literature (Burton (*) 1941). Also, to state that increase in molecular size decreases yield does not fit the facts as indicated by the curve showing the yield of hydrogen.

Since $CO_2$, CO, and $H_2O$ are the major oxygenated products from the radiochemical decomposition of fatty acids, these compounds must account for nearly all of the oxygen of the decomposed carboxyl groups.

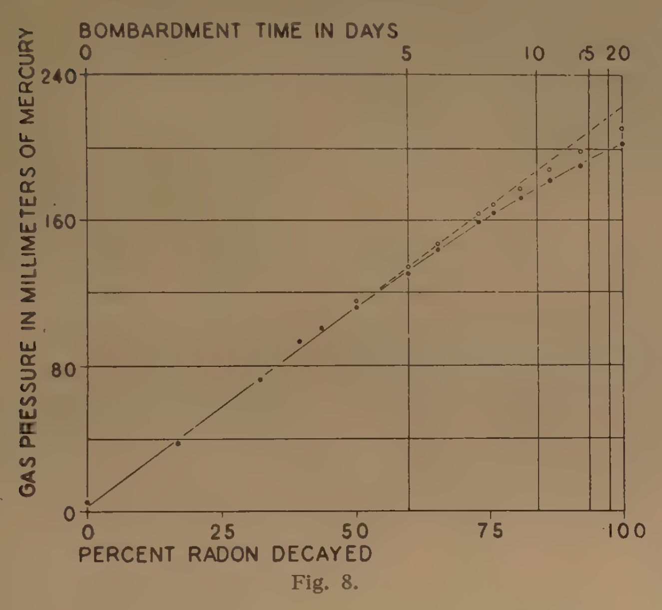


Fig. 8.

To establish the relationship between the yields of $CO_2$, CO, and $H_2O$, a plot (Fig. 8) was made of the ratio

$$\frac{\text{Hydrocarbon}}{CO_2 + CO + H_2O}.$$

Since the denominator of this ratio contains four oxygen atoms and only two arise from a decarboxylation, the theoretical value should be 0.5 if all these products arise from the same reaction. The experimental value, determined for eight acids ranging from $C_2$ to $C_{30}$, is extremely consistent and falls at 0.37. Since this value remains constant over the entire range of acids studied, one may infer that these four components are all formed trom the decarboxylation reaction. Small amounts of the lighter gaseous hydrocarbons found among the reaction products from each acid probably come for the most part from a decarboxylation followed by the decomposition of the highly energized hydrocarbon radical, or from secondary decomposition of a hydrocarbon molecule by an alpha particle. In either case the yields of lighter hydrocarbons should be added to that of the major hydrocarbons as correction factors. If this is done, the value for the above ratio will somewhat increase. The difference of this experimental value from the theoretical value of 0.5 probably results from a small amount of reconversion of primary decomposition products.

When the ratio

$$\frac{H_2}{CO_2 + CO + H_2O}$$

is similarly plotted for each acid from acetic to palmitic, a line having a slightly rising slope is obtained. This line indicates that dehydrogenation becomes an increasingly important reaction with the longer chain acids. If dehydrogenation and decarboxylation took place as a result of the same decomposition mechanism, then the slope of the

$$\frac{H_2}{CO_2 + CO + H_2O}$$

curve would be nearly zero.

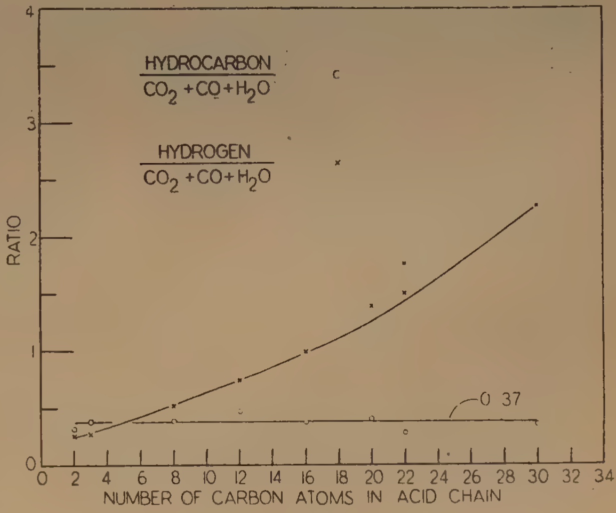


Fig. 9.

As a final phase of these experimental studies it was of particular interest to determine the effects of temperature on the yield of products from the irradiation of one or two particular acids. For this reason palmitic acid, $C_{16}$, was bombarded in the solid state at —69°, 1°, 21°, and 68°C. The results for palmitic acid are shown in figure 9. There is little

change in yield below 0°C., but above this temperature the production of hydrogen, carbon dioxide, and carbon monoxide tend to rise rather sharply. The production of water is exceptional since the yield of this component apparently decreases as a straight-line function of temperature.

A similar series of experiments was undertaken with behenic acid, $C_{22}$. Since this compound has a higher melting point than palmitic acid, it was possible to extend the upper temperature of bombardment to 68°C. As shown in Fig. 10, the yields of gaseous products increase between —75° and 0°C., and then fall sharply between 0° and room temperature. Beyond room temperature the yields tend to increase slightly.

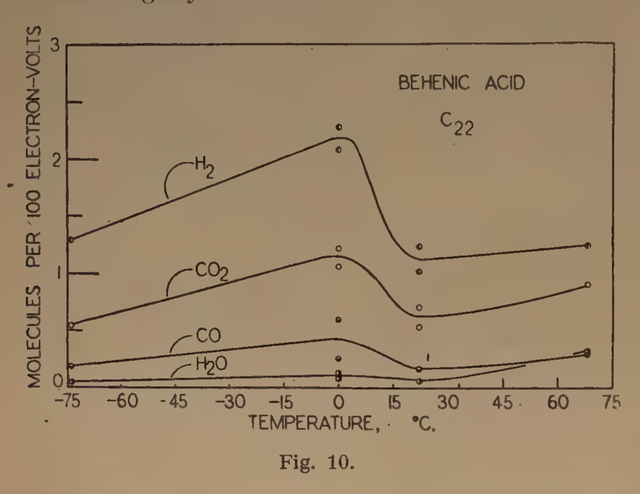



Fig. 10.

In conclusion the following points can be made as a consequence of this work :

1. The decarboxylation of fatty acids is a straight line function of the size of the acid molecule between $C_2$ and $C_{22}$.

2. The dehydrogenation of fatty acids by alpha particles is a complex function of the size of the acid molecule.

3. There is no evidence that the decarboxylation mechanism varies with the size of the acid molecule.

4. Hydrocarbons present in crude oil can be produced by the radioactive decomposition of fatty acids ranging from $C_2$ to $C_{30}$. This fact is especially significant, since acids having from two to ten carbon atoms are known to be present in oil field brines, and a number of acids having up to thirty carbons are known from previous work to be present in marine muds.

5. Temperature has little influence on the alpha-particle decomposition of palmitic acid below 0°C. Above this point decomposition increases with temperature. The decomposition of behenic aicid is strongly temperature-dependent reaching a maximum at about 0°C.

## BIBLIOGRAPHY

Curie, P., and Curie, M. — « Effets chimiques produits par les rayons de Becquerel », *Compt. Rend.*, Vol. 129 (1899), pp. 823-825.

— « Annual Reports of Progress — Fundamental Research on Occurence and Recovery of Petroleum », *American Petroleum Institute*, 50 West 50th St., New York, (1943, 1944-1945, 1946-1947, 1948-1949).

Bell, K. G., Goodman, C., and Whitehead, W. L. — « Radioactivity of Sedimentary Rocks and Associated Petroleum », *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 24 (1940), pp. 1529-1547.

Bragg, W. H. — « On the Ionization of Various Gases by the Alpha Particles of Radium — N° 2 », *Phil. Mag.*, Vol. 13 (1907), pp. 333-357.

Burton, M. — « Radiation Chemistry », *Jour. Phys. Colloid Chem.*, Vol. 51, (1947), pp. 611-625.

Honig, R. E. — « Radiochemilica Changes in Some Fatty Acids », *Science*, Vol. 104, N° 2689 (1946), pp. 27-28.

Lind, S. C. — « Ozonization of Oxygen by Alpha-Particles », *Litzb. Vienna Acad.*, Vol. 120 (1911), pp. 1709-1724.

Lind, S. C. — « Chemical Action Produced by Radium Emanation. I. The Combination of Hydrogen and Oxygen », *Jour. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 41 (1919), pp. 531-551.

Lind, S. C. — « The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons », *Reinhold Publishing Corporation*, New York, N. Y. (1928).

Lind, S. C., and Bardwell, D. C. — « Chemical Action of Gaseous Ions Produced by Alpha Particles, Part IX — Saturated Hydrocarbons », *Journ. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 48 (1926), pp. 2335-2351.

Ramsay, W., and Soddy, F. — « Production of Helium from Radium », *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, Vol. 72 (1903), pp. 204-207.

Sheppard, C. W., and Burton, V. L. — « The Effects of Radioactivity on Fatty Acids », *Jour. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 68 (1946), pp. 1636-1639.

Sheppard, C. W., and Whitehead, W. L. — « Formation of Hydrocarbons from Fatty Acids by Alpha Particle Bombardment », *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 30 (1946), pp. 32-51.

Trask, P. D. — « Origin and Environment of Source Sediments of Petroleum », *Gulf Publishing Company*, Houston, Texas (1932).

## DISCUSSION

**Dr. Burton.** — The existence of this type of decomposition by alpha particles is evidence that it may be the mechanism by which petroleum hydrocarbons are formed.

The comment that I am about to make is subject to considerable correction, but I will try to put it as carefully as I can. As I understand it, if you fractionate a petroleum hydrocarbon (and it does not make much difference from which section of the world they come) and divide them into groups, you find that in particular groups, the distribution of thesehydrocarbons corresponds to a thermodynamical equilibrium, at a particular temperature. If I recall correctly, the temperature to whicht it corresponds in all these groups is between 700 and 800 °C, and if this statement it is correct I do not see offhand how that can possibly agree with a radioactive production

of the hydrocarbons. Perhaps you would like to make a comment.

**Dr. Breger.** — The calculations of Rossini are quite correct, although I think they have been misinterpreted.

The calculations were made to prove that the mixture of hydrocarbons, would have to be formed thermally temperatures of about 700 °C. This is geologically impossible because we know, from a great deal of literature and from our own recent work, that it is unlikely for petroleum or coal to have ever be en exposed to temperatures above 200 °C.

**Dr. Gray.** — Could you tell me how you assume the ionic yield ? The difficulty I have in mind is that, presumably, there are two contributions. One from the alpha particles in the gas phase which can penetrate to the depth of their range, and another from the radon, which would be dissolved in the relatively thick layer of material.

I just wondered if the long chain acids dissolved the radon more than the short chain acids, you would get an increase in apparent ionic yield, because that second contribution is larger than the gas.

**Dr. Breger.** — We have not taken that into account. We employ our bulb with a thick coating of acid. The alpha particles from the radon, expend all their energy in the coating one way or another. Whether the radon is dissolved in the coating or not, we think is immaterial.

**Dr. Gray.** — Is the pressure so low that there is no absorption of energy in the gas phase at all ?

**Dr. Breger.** — The pressure is quite low through the first two weeks. Our experiments last about three weeks. We start with zero pressure, and by the time we finish our maximum pressure about 200 milimeters. By that time there is, perhaps, only 5 % or 10 % of the radon left.

**Dr. Gray.** — What does your yield represent in proportion to the first 32 microns of thickness ?

**Dr. Burton.** — I do not know ; a most difficult thing to determine.

**Dr. Gray.** — I think it might be relevant.

**Dr. Burton.** — It is rather unlikely, because we have never, in these experiments, found any evidence of reconversion. Also, I may state that we have never found an acid which is both a decarboxilated and dehydrogenated. In other words, there seems to be only one attack, on a molecule.

**Mr. Maddock.** — I would like to ask whether you have investigated one certain material. As I recollect, there are some organic deposits which are found in Scandinavia which contain a fairly high percentage of uranium. It seems that a detailed organic analysis of that material would be most relevant to this problem.

**Dr. Breger.** — Your question is most relevant, too. We are, at this time, working on several shales, exactly of the type you have mentioned. The shale you have mentioned is the Swedish kolm, I believe, which is very highly radioactive. There is one difficulty with the Swedish (kolm). It was laid down under geological conditions which have not led to the production of oil. We do have another shale from the Californian coast oil fields which was originally the marine mud in which the oil was unquestionably formed. It is now 8,000 feet below the surface, and we are studying it because it does seem to have approximately 200 times the usual activity of the surrounding rocks. This shale is being very thoroughly studied.

**Dr. Bacq.** — Do you have any experiments with X-irradiation of fatty acids ?

**Dr. Breger.** — No, we have never tried it for several reasons. X-radiation carries practically no appreciable energy compared with alpha particles. Geologically to go on with X-radiation would be somewhat in error since alpha particles carry about 75 % of the energy of natural radioactive emanations. To carry out an experiment of this sort, I think, would require a very powerful generator such as we did not have when this work started. There are some such generators available to us now.

---

# EFFECT OF RING ON RADIATION CHEMISTRY OF ALKYL-SUBSTITUTED BENZENES [1]

By Milton BURTON, Sheffield GORDON [2] and Robert R. HENTZ [3]
(Department of Chemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, U. S. A.)

**Abstract.** — Photolysis of liquid alkyl benzenes at 2537Å produces gas volatile at — 120°C with quantum yield of the order of $10^{-4}$. Energy absorbed in the $\pi$-electron system of the benzene ring causes rupture preferentially of bonds $\beta$ to the ring, with the weaker bonds being most affected. Radiolysis of the same compounds with 1.5 Mev electrons gives 100 ev yields (*G* values) of the order of 0.2. Calculated primary *G* values according to the rule of averages (allowing for radical absorption by benzene rings following methods elsewhere described) are much higher than those estimated directly from the data here given. The discrepancy is attributed to a real protective effect, of the so called « sponge » type, by the benzene nucleus. In this type of protection energy originally liberated in the alkyl group by the radiation, either as excitation or ionization, is transferred to the ring and dissipated. Transfer of energy from the ring to the side group, with an ensuant chemical effect, also occurs but such destructive effects play a minor role in comparison with protection.

The authors take this opportunity to express to the Members of the Committee who arranged this memorable meeting in celebration of the 50th anniversary of the discovery of radium their appreciation of the honor and privilege involved in an opportunity to discuss radiation chemistry in the environs where so many notable contributions were made to the subject. It was in this Institute that many students of the Curies investigated the mysterious chemical effects of radium emanation and it was here that in 1910 Mme. Marie Curie clarified the major problem when she pointed out that ionization was not the accompaniment, but the precursor, of the chemical effects of radioactive emanation [4]. The mature quantitative studies of radiation chemistry begin with the date of that announcement. However, the interpretation has not proven simple and even now many of the elementary processes involved are not understood. Nevertheless, we have made some progress. A reflection of that progress is the decision of the organizing Committee to devote the radiation chemical portion of this meeting to a discussion of the very involved phenomena of protection.

Protection against radiation may be conveniently classified in three categories : umbrella, sacrificial, and sponge. The first class includes ordinary shielding. The protective agent isolates the system from the source of radiation and may be unaffected in the process. However, processes in which the shield suffers a physical effect (e. g. discomposition [5]) or even a chemical change, as when an aqueous medium protects againsts neutrons, are not excluded. Radiation-induced physical or chemical degradation of the « umbrella » shield may limit its utility but does not change the essential nature of the process.

The other types of protection present facets of special theoretical interest and utility. Protection of the second class, sacrificial, has been shown to have some special significance in radiobiology. In this category we have particularly those compounds (e. g. certain sugars, cysteine, hydrogen cyanide, thiourea) which can react rapidly with an intermediate active entity produced either in a primary process of radiation absorption (such as the free hydroxyl radical) or in a secondary process (such as the hydroperoxyl radical) and be itself thereby destroyed. Such protective agents have been successfully employed in aqueous suspensions of lower organisms and even of amino acids. Some progress has been made in interpretation [6] of the processes involved. Whether adequate protection of the sacrificial type can be developed for the protection of higher organisms against inadvertent exposure has not yet been established.

A third class of protection is that in which the radiation is absorbed in the system, tapped off by a protective agent, and degraded largely without che-

mical effect. For accomplishment of the latter objective, there must be present an energy recipient itself resistant to effects of radiation. It has long been known that benzene and its homologs and derivatives are remarkably insensitive to radiation ([7]) in contrast with saturated aliphatic hydrocarbons, which are notoriously sensitive. For example, $G$ (the 100 ev yield) of total gas production on irradiation with 1.5 Mev electrons is 0.059 for benzene ([8]) and $\sim$ 6.0 for cyclohexane ([5]). As a matter of fact, an old observation indicates that a mixture of benzene and cyclohexane yields far less total gas than would be computed on the rule of averages ([7, 10]) and, at one time, it was believed in our laboratory that this system afforded a clear-cut example of sponge-type protection. It has since been discovered that the benzene-cyclohexane system is much more complex in its behavior than would by indicated by these superficial appearances. On the other hand, both true sponge-type protection and some sacrificial protection are displayed in the radiation chemistry of the aliphatic derivatives of benzene.

**General Mechanism of Sponge-Type Protection.** — For occurrence of sponge-type protection, energy must be transferred from an energy absorbent to an energy dissipant. In radiation chemistry energy is absorbed in the alternative processes.

$$A \rightarrow A^{+} + e \quad (1)$$
$$A \rightarrow B^{+} + C + e \quad (2)$$
$$A \rightarrow A^{+\prime} + e \quad (3)$$
$$A \rightarrow A^{*} \quad (4)$$
$$A \rightarrow D + E \quad (5)$$
$$A \rightarrow A^{*\prime} \quad (6)$$

Reactions (1) and (4) give products in their lowest excited states. Reactions (2) and (5) are generally significant ([11]) but, if they occur extensively in any case, sponge-type protection cannot be effective. Such protection can be effective only when decomposition as a primary process does not make a predominant contribution to the yield. Reactions (3) and (6) are really schematic and indicate the possibility of a diversity of products in energy states above the minimum represented by (1) and (4).

Energy can be transferred to a recipient system either as ionization or as excitation. Consider the system F with ionization potential less than that of A. Then, given suitable conditions for interaction, the process

$$A^{+} + F \rightarrow A + F^{+} + \text{energy} \quad (7)$$

occurs. Such processes are not unusual and occur in gas collisions even when the energy difference is large ; for example, ionic mobility measurements in rare gases containing trace impurities were for many years made difficult by just such an effect. However, the occurrence of reaction (7), even when F is very resistant to radiolysis, does not necessarily result in protection for the next step is

$$F^{+} + e \rightarrow F^{*\prime} \quad (8)$$

where the $F^{*\prime}$ is generally in a state of excitation considerably greater than that of the lowest excited level. The danger now is that A will in turn decompose after a sensitization process

$$F^{*\prime} + A \rightarrow F + A^{*\prime} \quad (9)$$

similar to the process in which ethyl iodide decomposition is photosensitized by benzene ([12]). It appears that ionization transfer is not necessarily a guarantee that protection can occur.

When energy is transferred to a high state of a recipient system as excitation

$$A^{*} + F \rightarrow A + F^{*\prime} \quad (10)$$

there is a good chance that protection will ensue, particularly when the lower states of $F^{*}$ are below the lowest excitation level of A. Kallman and Furst have reported such transfer in sensitized fluorescence processes in which 1.5 Mev gamma or 5.3 Mev alpha radiation absorbed in a solvent was emitted as fluorescent light characteristic of a solute present in very low concentration ([13]). As typical solvents they employed benzene, xylene, toluene, and analine and found large energy transfer to relatively small concentrations of solutes such as phenanthrene, analine, anthracene and biphenyl. It may be imagined that such transfer to trace solute molecules which fluoresce might be very effective in protection of benzene derivatives containing large aliphatic side chains against radiation-induced chemical decomposition but, as far as we know, no such studies have been made.

An intramolecular type of energy transfer similar to reaction (10) has been studied by us in the case of alkyl substituted benzenes and, in this case, the anticipated sponge-type protection appears ([14,15]). Interpretation of photochemical and radiation chemical results on benzene, toluene, mesitylene, ethyl-

benzene, *i*-propylbenzene, and *t*-butylbenzene indicates that both ionization and excitation transfer can occur between the π-electron system of the benzene nucleus and the aliphatic side chain. Transfer from the benzene to the side chain is destructive ; transfer from the side chain to the nucleus is protective for the energy is, for the most part, dissipated without chemical effect. In radiation chemistry of these compounds the latter process dominates.

**Some Results of Work with Benzene and its Alkyl Derivatives.** — Table I reviews some results of recent studies of the photo-chemistry of a number of alkyl derivatives of benzene. The quantum yields of gases volatile at — 120° on photolysis at wavelength 2537 Å are very low. Absorption of 112.5 kcal.mole$^{-1}$ of energy of a 2537A photon in the π-electron system of the benzene ring results with high probability in energy loss, via fluorescence or collisional deactivation, without decomposition.

TABLE I. — *Quantum Yields and Gas Compositions in Photolysis of Benzene Vapor and some of its Liquid Alkyl Derivatives* (14,15).

| | °C | Wave length | $\gamma \times 10^4$ | % $H_2$ | % $CH_4$ | % $C_xH_y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Toluène | 150 | 2537 Å | 1.1 | 93 | 3.2 | 4.1 |
| Mesitylene | 150 | 2537 Å | 3.8 | 89 | 6.8 | 4.0 |
| Ethylbenzene | 150 | 2537 Å | 3.4 | 94 | 3.1 | 2.6 |
| Isopropylbenzene | 150 | 2537 Å | 2.4 | 96 | 2.6 | 1.0 |
| Tert-butylbenzene | 150 | 2537 Å | 1.3 | 96 | 2.4 | 1.6 |
| Benzene vapor (a) | | ~ 1900 Å | 10–10$^2$ | | | |

(a) Value from paper of J. E. WILSON and W. A. NOYES. — *Jr., J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3025 (1941). Products contained appreciable proportion of acetylene. Quantum yield at 2537 Å appears to be negligible.

The quantum yields for hydrogen production in the photolyses of liquid alkylbenzenes with 2537Å light can be analyzed into a sum of quantum yields characteristic of each of the different hydrogen producing processes possible in these compounds (15). The carbon-hydrogen bond β to the benzene ring is found to be more susceptible to photochemical bond rupture than any other C-H bond in the molecule. This result may be seen qualitatively in the threefold increase in quantum yield of mesitylene relative to toluene. A susbtantial contribution of the ultimate molecule mechanism

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5CH = CH_2 + H_2 \quad (11)$$

is indicated in the cases of ethylbenzene and isopropylbenzene.

TABLE II. — *Gas Compositions in Photolyses of the Vapors* (a) *of Some Alkylbenzenes at* 2537Å (14,15).

| | % $H_2$ | % $CH_4$ | % $C_2H_6$ |
|---|---|---|---|
| Toluene | 86 | 10.8 | 3.6 |
| Mesitylene | 84 | 8.7 | 7.9 |
| Ethylbenzene | 14 | 50 | 36 |
| Isopropylbenzene | 17 | 27 | 56 |
| Tert-butylbenzene | 12 | 32 | 56 |

(a) Experiments made at vapor pressures of materials at 25°C and at a vapor temperature of 150°C.

Table II, on vapor phase photolyses of these compounds, shows predominance of methane and ethane in the products from ethylbenzene, isopropylbenzene, and tert-butylbenzene. Such data indicate general preferential decomposition of bonds β to the benzene ring. Such an effect is not seen in the liquid state photolyses because of interference by a Franck-Rabinowitch effect (14).

Apparently, energy absorbed in the π-electron system of the benzene ring when not otherwise dissipated is transferred with greatest probability to the bonds β to the benzene ring. The β bonds most affected are the weakest in each of the molecules studied.

Unlike ultraviolet light, high-energy radiation can primarily affect both the benzene ring and the side group in primary excitation and ionization processes. There might be some expectation that absorption of energy in the ring in radiation chemistry would not be more effective in production of chemical effect than such absorption in photochemistry. On the other hand, if energy absorbed in the side group does not transfer with high probability to the ring, it might be expected that such absorption would produce chemical yields characteristic of aliphatic hydrocarbons (*cf.* the *G* value of ~ 6.0 for

TABLE III. — *Results of Electron Irradiations of Some Liquid Alkylbenzenes* (14,15).

| | *G* | % $H_2$ | % $CH_4$ | % $C_xH_y$ |
|---|---|---|---|---|
| Toluene (a) | 0.14 | 93 | 5.7 | 1.0 |
| Mesitylene | 0.26 | 92 | 6.9 | 0.8 |
| Ethylbenzene | 0.21 | 84 | 14.2 | 2.0 |
| Isopropylbenzene | 0.25 | 67 | 29 | 3.7 |
| Tert-butylbenzene | 0.19 | 58 | 37 | 4.7 |

(a) Liquid temp. 25°C.

total gas from cyclohexane). Table III summarizes *G* values for gas products volatile at — 120°C obtai-

ned on electron irradiation of alkylbenzenes. They are substantially lower than might be expected if there were no interaction between the alkyl groups and the π electron system in energy absorption and subsequent decomposition. Radiation studies on mixtures of aromatic and aliphatic compounds (9,10) have shown that part of the reduced $G$ value can be attributed to absorption by the benzene ring of hydrogen atoms and radicals with the production of polymer at the expense of gas products. However, calculated primary $G$ values are lower for mixtures than those calculated on the rule of averages and this reduction is attributable to sponge-type protection (9). Probably, both effects are likewise operative in production of the low $G$ values obtained in the work on alkylbenzenes. The $G$ value for number of molecules of toluene involved in polymer formation (14) is 1.28. If we note that only one primary toluene rupture is required per molecule of polymer and that the polymer molecule contains on the average 4-5 toluene molecules (14), it follows that the calculated primary $G$ value for molecules of toluene ruptured is about $0.14 + 1.28/4.5 = 0.42$. If we use simple weight percent and assume primary $G$ values for isolated methyl $\sim 6.0$ and isolated phenyl (16) 0.7, the primary $G$ value calculated on the law of averages is about 1.6. A sponge effect explains the discrepancy.

Sponge-type protection of the alkyl group in these compounds could occur by one or all of three different mechanisms. The predominantly low-level excitations primarily produced in the alkyl group may transfer to high states of excitation of the π-electron system (17). Ionization primarily produced in the alkyl group may transfer to the lower ionization potential π-electron system. The very high state of excitation resultant on neutralization of the alkyl ion may be converted to a state of ionization of the π-electron system. In each case the ultimate effect is production of a high excited state of the π-electron system either directly or by neutralization of the π-ion. Some or all of the energy absorbed in the alkyl group is transferred to the π-electron system where it is largely lost through fluorescence or collisional deactivation.

Primary ionization in the π-electron system also is resultant in high excited states of this system. Primary excitation occurs predominantly to the low excited states studied in the photolyses. Energetically, the $G$ value obtained in the electron irradiation of toluene exceeds that corresponding to the quantum yield for toluene by a factor of 70. This result may be explained by one of alternative assumptions. All of the excitation and ionization produced in the alkyl group is ultimately converted to high excitation in the π-electron system. The larger $G$ value may than be attributed to the increased quantum yield for decomposition relative to fluorescence of the high states compared to those studied in the photolyses. The products will be characteristic of decomposition processes from these high states of the π-electron system. The large yields of methane obtained in radiolysis of isopropylbenzene and tert-butylbenzene are attributable to escape of some « hot » methyl radicals from the liquid cage. In vapor phase radiolysis no loss of hydrocarbon yield via cage effect is at all possible. If such data were available they might show as high a hydrocarbon yield in radiolysis as in photolysis. Results of such a kind would demonstrate what we can now only logically assume — that energy transfer from the high states of the π system also proceeds preferentially to bonds β to the ring.

Alternatively the quantum yield for decomposition from the high states of the π-electron system may be little greater than that observed in the photolyses and the higher $G$ value may arise from the competition of reactions such as (2) and (5) with energy transfer. Furthermore, we must not forget that these clear-cut ideas are modified by effects of atom and radical absorption by unsaturated bonds in the ring.

---

## BIBLIOGRAPHIE

(1) Contribution jointly from the Radiation Chemistry Project operated by the University of Notre Dame under U. S. Atomic Energy Commission contract AT (11-1)-38 and the Sinclair Project.
(2) Present address: Argonne National Laboratory, Chicago 37, Illinois, U. S. A.
(3) Sinclair Fellow.
(4) M. Curie. — *Traité de radioactivité*, Vol. 1, p. 247, Gauthier-Villars.
(5) M. Burton. — *J. Phys. Colloid Chem.*, **51**, 611, (1947).
(6) *Cf.* National Research Council Symposium on Radiobiology, Oberlin, Ohio, June, 1950, in press. Included is a paper by one of us (M. B.) which includes some consideration of the mechanism of this type of protection.
(7) C. S. Schoepfle and C. H. Fellows. — *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1396 (1931).
(8) S. Gordon and J. P. Manion. — Unpublished results.
(9) J. P. Manion. — Unpublished results.
(10) M. Burton. — *Proc. Conf. on Nuclear Chem., Chem. Inst., Canada*, **179** (1947).
(11) *Cf.* M. Burton. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1** (1950); *J. Chem. Ed.*, **28**, in press (1951) for a discussion of reaction (2). Reaction (5) is not usually mentioned but its occurrence is evident from the facts of photoche-

mistry. See M. Burton and G. K. Rollefson. — *J. Chem. Phys.*, **6**, 416 (1938).
(12) W. West and B. Paul. — *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 688 (1932).
(13) H. Kallmann and M. Furst. — *Phys. Rev.*, **79**, 857 (1950).
(14) R. R. Hentz and M. Burton. — *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, in press (1951).
(15) T. J. Sworski, R. R. Hentz, and M. Burton. — *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, in press (1951).
(16) The value 0.7 is taken from the work of Manion.
(17) Electron ionization and excitation levels belong, of course, to the whole molecule but the corresponding vacancy in, or excitation of, the whole electron cloud may be predominantly localised in a particular portion of the molecule. It is in this sense that we speak of ionization on excitation of a particular part of the molecule.

---

## DISCUSSION

**Dr. Magat.** — Je voulais signaler qu'il existe plusieurs possibilités de doser simplement le nombre des radicaux libres formés au cours de bombardements par des électrons ou par des rayons γ.

Un de ces procédés consiste à déterminer, comme l'a indiqué M. Dainton hier, la polymérisation produite dans un monomère, en ajoutant des quantités variables de produits à étudier.

Un autre procédé consiste à ajouter au mélange polymérisable, une certaine quantité d'inhibiteurs, et de déterminer au bout de combien de temps commence la polymérisation.

Maintenant, nous avons trouvé un troisième procédé, qui est encore plus rapide et plus sûr. Il existe un radical libre très stable, qui ne dimérise pas et qui est très fortement coloré, c'est le diphényl picrylhydrazyl. En ajoutant de petites quantités de ce radical à une substance qu'on irradie, on détermine la vitesse de polymérisation, ce qui permet de déterminer directement le nombre de radicaux libres, formés. Les résultats que nous avons obtenus — sans être encore quantitatifs parce que nous venons seulement de commencer ce travail — donnent en gros le même ordre pour les différents composés, que les chiffres indiqués par le professeur Burton. Un dernier point concerne l'application de la notion de « cage » de Frank-Rabinovitch à la chimie de rayonnement et la possibilité d'utiliser les données obtenues au spectrographe de masse aux réactions radiochimiques en phase liquide. Les expériences faites avec le spectrographe de masse montrent que la décomposition de l'ion activé n'est pas instantanée. Ainsi par exemple, 40 % d'ions produits par le bombardement du tétraéthylméthane sont des ions en $C_4$ qui ne peuvent se former que par une recombinaison de deux groupements $C_2H_5$ *avant* l'éclatement de la molécule.

**Dr. Burton.** — I agree that a rearrangement occurs.

**Dr. Magat.** — Un tel réarrangement nécessite comme minimum absolu $10^{-18}$ sec., mais probablement $10^{-10}$ sec.

**Dr. Burton.** — I would make a more cautious statement. The existence of metastable ions sets an upper limit for lifetime of the activated ions before their decomposition in the mass spectrometer. All that is required is that the lifetime be short compared to a micro-second. It does not need to be $10^{-10}$ sec.

**Dr. Magat.** — J'ai voulu fixer la limite inférieure.

La remarque que je voulais faire, c'est que cette durée de vie est de plusieurs fois supérieure à la fréquence de collision dans les liquides. Nous ne pouvons donc pas être sûrs que la désactivation n'interviendra pas et que l'abondance relative de radicaux ions produits sera la même au sein d'un liquide que dans un spectrographe de masse.

D'autre part, la durée de vie de l'ion activé est du même ordre de grandeur que la durée de vie des « cages », qui peut être évaluée dans les liquides à partir de la dispersion diélectrique et qui est en général, de $10^{-9}$-$10^{-11}$ sec. Il ne serait donc pas étonnant que « l'effet cage » intervienne différemment en photochimie et en radiochimie.

**Dr. Burton** (communicated). — There is no significant relationship between the life of the ion and the life of the cage. The ion persists for an indeterminate time in an indeterminate environment before it captures an electron (note the Eyring-Hirschfelder-Taylor mechanism) and dissociates. If it dissociates into radicals, the fate of those radicals is then determined in part by the life of the cage measured from the time of formation of the radicals. A time of $10^{-10}$ sec. should be sufficient for free radical recombination within the cage. The principal difference between cage effects in photochemistry and radiation chemistry, as Hentz and I have shown, is that in the latter the free radical partners are usually produced with greater energy and thus have a better chance to escape.

I would like to comment on the use of compounds like diphenylpicryl hydrazyl in a study of very elementary processes in radiation chemistry. There is a great danger. You notice that I limited myself to $A^+$ plus an electron. When you are considering compounds with the $NO_2$ group in them, you have a very high probability of negative ion formation, and as soon as you have negative ion formation, you have a very complicated situation. Negative ions may be formed by the very important process of electron capture, after the electron has been thermalised.

You would find that the relative importance of this negative ion formation depends upon the dose rate. The higher the dose rate, the less important negative ion formation becomes. I refer you to a paper by Magee and myself which is to appear in the Journal of the American Chemical Society in February, 1951.

---

# EFFECTS OF X RAYS ON AQUEOUS SOLUTIONS OF INDOLE

by C. B. ALLSOPP and (Miss) J. WILSON, Guy's Hospital Medical School, London, S. E. I.

---

Dilute aqueous solutions of indole (I) appear to be very radiosensitive. In the course of an investigation of the effects of radiations on proteins, it was noted several years ago that the gamma rays from radium could decompose many more molecules of indole than the number of ion-pairs which they produced in the medium (Allsopp, 1937, 1938); but that after quite small doses of radiation an equilibrium was reached which was attributed to a protection effect (Allsopp, 1944). We have recently begun a re-examination of this phenomenon, but using soft X-rays (H. V. L. approximately 1.2 mm Al) instead of gamma rays, and the present paper contains a preliminary account of the results so far obtained, viz, on the effect of varying the intensity of the X-ray beam. They are very similar to the observations with gamma rays: but reveal several new features of interest

CH / CH / NH — I Indole

C·OH / CH / NH — II *a*

Indoxyl

CO / $CH_2$ / NH — II *b*

$CH_2$ / CO / NH — III Oxindole

CH·OH / CO / NH — IV Dioxindole

**Experimental.** — The detailed experimental arrangements will be described elsewhere. The solutions were irradiated in stoppered glass tubes placed on the axis of the X-ray beam, and the dosage rates were measured with a standard Victoreen dosemeter. The values given are corrected for the effect of the glass walls of the tubes. The indole solutions used contained about 15 mg per litre, and the estimations were made by an absorptiometric method (Allsopp, 1941) depending on the use of Ehrlich's reagent (p-dimethyl-amino-benzaldehyde). No attempt was made to exclude oxygen from the solutions.

**Results.** — Figure 1 shows the changes of concentration of the indole solutions during irradiation at three different intensities of X rays, viz, 36.4 *r*/min (H. V. L. of radiation = 1.32 mm. Al), curve A; 2.7 *r*/min (H. V. L. = 1.16 mm Al), curve B; 0, 32

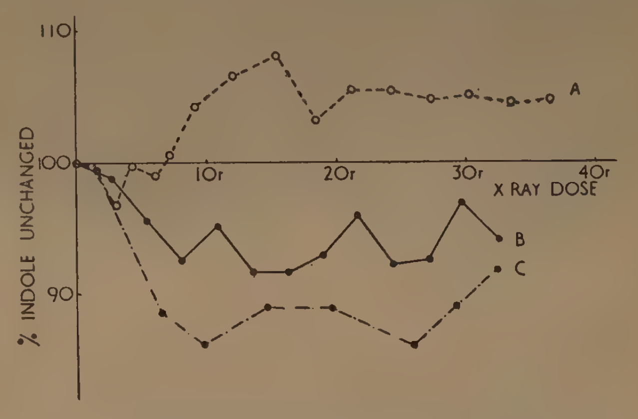



Fig. 1. — Changes of concentration of Indole Solutions during Irradiation. Curve A: 36.4 r/min.; Curve B: 2.7 r/min.; Curve C: 0.32 r/min.

*r*/min (H. V. L. = 1.16 mm. Al), curve C. As the experiments were made with three different solutions of slightly different concentrations, the weight of indole changed per röntgen administered is shown in figure 2. At the lowest intensity, 0.32 *r*/min., indole disappeared very rapidly, the maximum in curve C of figure 2 (which corresponds to 15 per cent of the initial material decomposed) being reached after a dose of 6 *r*. The change is similar, but smaller, with 2.7 *r*/min.; and the peak is reached after a dose of only 3 *r* with 36.4 *r*/min. In each experiment, this initial phase is followed, apparently, by a reformation of indole; and curve A in each figure suggests that, for this higher intensity, a concentration of indole is reached which is *greater* than that in the unirradiated solution.

The corresponding curves for the earlier gamma ray experiments are shown in figure 3, in which curves A and B are for two separate solutions of slightly differing concentrations. In this case, the maximum

decomposition of indole required a rather larger dose, of the order of 50 *r*.

In all these experiments, prolongation of the irradiation leads to an equilibrium concentration very little removed from that of the unirradiated solution.

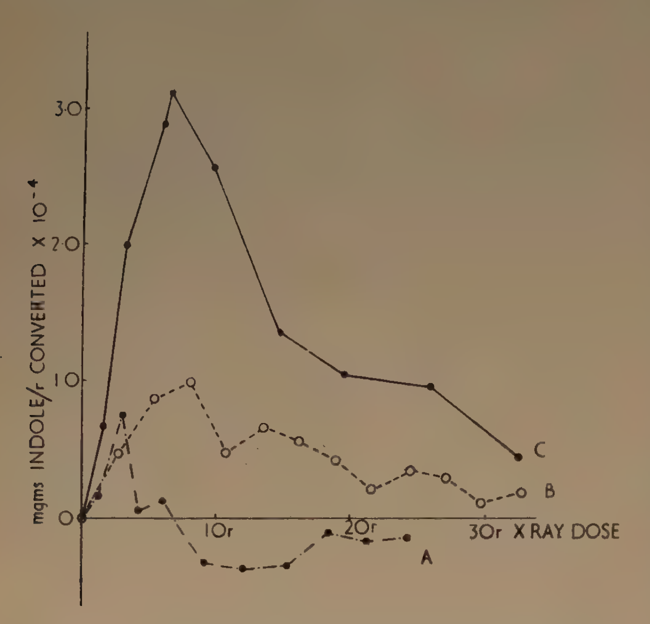



Fig. 2. — Decomposition of Indole per Unit X-ray Dose. Curve A : 36.4 r/min ; Curve B : 2.7 r/min ; Curve C : 0.32 r/min.

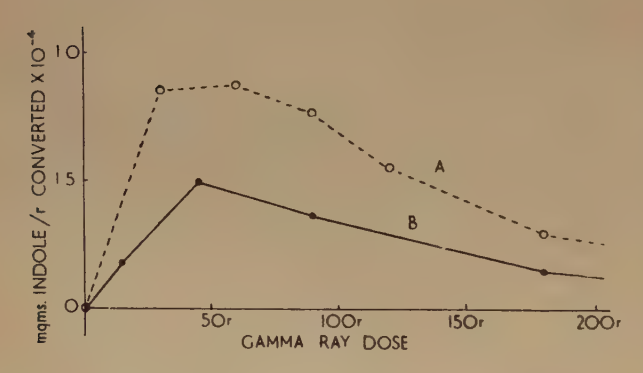



Fig. 3. — Decomposition of Indole per Unit Gamma-ray Dose-at 6.0 r/min.
Curve A : Solution contained 16.0 mg/litre ; Curve B : Solution contained 17.5 mg/litre.

This is true even with very high doses, e. g. of the order of 10.000 r, of X-rays. In figures 1 and 2, the plotted points represent the mean of at least six separate [observations. The » spread » of these readings was too small to record on the curves, i. e. the points, under the conditions described, were reproducible.

**Discussion.** — The first striking feature of the curves in figures 1 and 2 is the very large change in indole content of the solutions which is produced by doses of one or two röntgens. This is most marked at the lowest intensity of radiation. The second feature is the subsequent apparent reconstitution of indole, after which the concentration settles down to an approximately steady value which, in the case of the most intense radiation, is greater than 100 per cent. It must be remembered, however, that the method of analysis which was used in these experiments estimates « pyrrole » and not indole as such, and the curves must be interpreted against this background.

There are two obvious possible explanations, viz. (1) opening of the pyrrole ring followed by re-closure; or (2) simple addition of oxygen to give indoxyl, II (*a*), which has the alternative tautomeric keto-form, II (*b*), or to oxindole, III, with possible further oxidation to dioxindole, IV. It is impossible at this juncture to draw any definite conclusions. *Inter alia*, it is desirable to know what effect, if any, the concentration of the indole solutions has on these curves. Our experiments so far suggest that the changes do depend on the concentration, but to a far less extent, for X-rays at least, than on the radiation intensity.

A possible mechanism for alternative (1) would be opening of the pyrrole ring by oxidation by OH-radicals to be found along the « axis » of the track of the ionising photon, followed by reduction by H-radicals as the oxidised molecules diffuse outwards, the H-radicals being formed at a greater distance from the axis than the OH-radicals (Lea, 1944). This mechanism, however, does not appear very probable on chemical grounds ; and alternative (2) may be more satisfactory. In this case, oxidation could again be brought about by collision with OH-radicals, and the subsequent reactions would be consistent with the oxidative changes which indole undergoes during normal metabolism of tyrosine (Raper, 1938). We are therefore investigating the absorption spectra of the colours produced by Ehrlich's reagent with indole and its derivatives in order to interpret the absorptiometer results.

The absorption spectrum of the indole : Ehrlich colour is shown in figure 4. It consists of a double band in the yellow and green with maxima at 5550 and 5270 Å respectively. The relative intensities of these maxima seem to depend on the concentration of the solution, as is seen by comparison of the curves A with the curves B, the latter being obtained with

about three times the concentration of A (24 mg/l. and 8.7 mg/l. respectively). A and B also show the changes in the spectra following X-irradiation at 2.7 *r*/min. and 36.4 *r*/min. respectively, the continuous curves being for the unirradiated solutions. In the former case the band at 5550 Å is decreased in intensity, with little change in that at 5270 Å, whereas in B, the intensities of both bands are equally increased. These changes are consistent with the absorptiometric estimations used in figure 1.

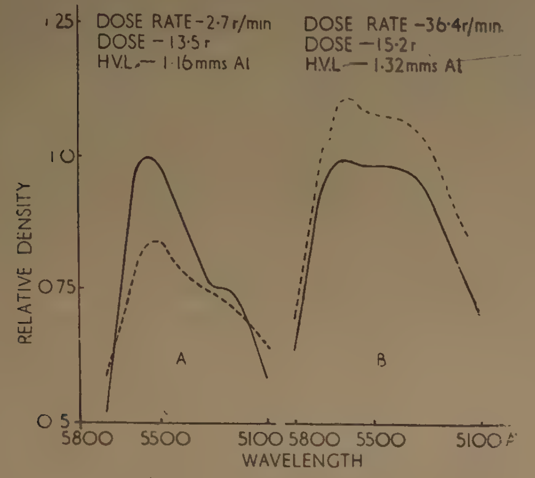



Fig. 4. — Absorption Spectra of the Indole : Ehrlich Colour. A : 8.7 mg. indole p. e ; B. 24 mg. p. e. Continuous curves are for unirradiated solutions.

Attention must be drawn to a difference in the quantitative effects of X and gamma rays at approximately the same intensities, as shown by the positions of the respective maxima in figures 2 and 3. This may be due to a wave-length effect e. g. to a difference in distribution density of OH radicals.

The experiments which we have described are still in a very rudimentary stage; but we consider that they may have a biological significance. If, during the irradiation of living tissue, some important chemical constituent is seriously affected in the very early stages by quite small doses of radiation, only to be reformed and to come to equilibrium near 100 per cent on subsequent irradiation, the biological disturbance might well be out of proportion to the detectable chemical change. The substances involved in the equilibrium (in the case of indole) must be very insensitive to radiation (able to de-activate free OH-radicals without chemical change ?) in order to exert so pronounced a protection effect.

**Acknowledgements.** — The gamma ray observations were made in the course of experiments supported by grants from the Medical Research Council ; and the X-ray experiments are part of a programme of research financed by the British Empire Cancer Campaign. The senior author expresses his thanks to both these bodies.

## REFERENCES

Allsopp C. B., 1937, 1938. — *Medical Research Council Reports* (Medical Uses of Radium), n° 232, p. 12 ; N° 236, p. 11.
Allsopp C. B., 1941. — *Biochem. J.*, vol. 35, p. 965.
Allsopp C. B., 1944. — *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, p. 79.
Lea D. E., 1947. — *Brit Journ Rad.*, Supp. N° 1, p. 59.
Raper H. S., 1938. — *Chem. Soc. London, Journal*, p. 125.

## DISCUSSION

**Dr. Haïssinsky.** — Dans la première courbe que vous avez présentée, il y a des maxima. Doit on leur attribuer une signification réelle, ou sont-ils compris dans les limites des erreurs expérimentales ?

**Dr. Nightingale.** — Dr Allsopp thinks that this may be genuine. The points on the curve were the results of six different experiments, and the spread was smaller than the point marked on the paper.

**Dr. Haïssinsky.** — Je rappelle les travaux de Crowther et Liberman sur la coagulation périodique du graphite et M. Miller m'a montré l'année dernière des courbes analogues du Dr Krenz, ici présent, sur le mercure. Je voudrais savoir si ces résultats sont confirmés et si on en a une interprétation.

**Dr. Nightingale.** — We have discussed that point with Dr Allsopp, and at the moment we can make no comment.

**Dr. Krenz.** — In the case of my experiments, the answer is very simple. In the supposedly pure water, the evacuations in the hydro-pressure were due entirely to the impurity of mercury in the water.

**Dr. Gray.** — I think your phenomena were periodical in time and they were periodical in dose. In fact, they could radiate a solution, and go over a peak, then wait a week, and radiate, and then go down to the next peak. I think the periodic effect of decomposition and formation would be periodic in time rather than dose.

**Pr. Mund.** — Il y a aussi des phénomènes périodiques en phase gazeuse. On observe un maximum par irradiation avec les particules alpha d'un mélange d'azote et d'oxygène, ayant la composition d'air naturel. Entre certaines limites, il y a un maximum très net, puis la courbe descend rapidement et remonte. Là, on a affaire réellement à un maximum très accentué. La courbe a en général la forme d'un N, et si on prolonge la seconde courbe montante, le prolongement coïncide sensiblement avec l'origine de la première courbe.

# A STUDY OF THE ACTION OF NEUTRONS ON ORGANIC HALIDES (*)

By C. H. COLLIE and P. F. D. SHAW, de l'Université d'Oxford.

SUMMARY.

Some of the factors affecting the efficiency of extraction of radio-halogens from neutron irradiated organic halides are considered. In particular the role played by free radicals and unsaturated molecules produced by the recoiling halogen atoms is discussed.

The work described in this paper had a two-fold object, namely, to establish the conditions under which organic bromides can be used to replace ethyl iodide in the quantitative measurement of weak neutron fluxes (SHAW and COLLIE, *J. C. S.*, 1949, 1217) and to investigate some of the more salient features of reactions affecting the efficiencies of extraction (by an aqueous reagent) of the radio-halogens produced by neutron-irradiation of organic halides (c. f. SZILLARD and CHALMERS, *Nature*, **134**, 462, 1934).

In the case of ethyl iodide it has been shown previously (*loc. cit.*) that extractions of the radio-iodine produced by the reaction $I^{127}$ $((n, \gamma)$ $I^{128}$ are easily reproducible providing that a correction is made for the thermal exchange occurring between the extractable radioactive species and the inactive ethyl iodide. Addition of a little elementary iodine reduced the rate of this exchange and resulted in an increased extraction efficiency. In this paper, the latter is defined as the ratio of the activity extracted to the total activity produced in halides irradiated to saturation at room temperature (15°C) ; such detailed specification is necessary since the efficiency is often dependent upon an exchange reaction (as above) which is itself temperature dependent ; in this case, it is also a function of the time of the radiation since the rate of growth of the total activity is dependent on the rate of radioactive decay ($\lambda$) only, whereas that of the extractable activity is dependent on both ( ) and an exchange constant.

The reproducibility of extractions of purified ethyl bromide was tested by irradiating specimens under constant conditions and extracting them with water containing a little potassium bromide ; the bromine in the aqueous layer was then converted to silver bromide, the activity of which was measured with a Geiger counter. Owing to the complex decay scheme :

$$Br^{80*} \xrightarrow{(4.4\ hr.)} h\nu + Br^{80} \xrightarrow{(18\ min.)} Kr^{80} + \beta$$

measurements were not made until 4 hours after irradiation, and a second measurement was made 20 hours later to correct for the presence of $Br^{82}$ (half period 34 hours). In order to avoid repeated and troublesome weighing of the precipitate a superficial density near the shallow maximum in the self-absorption curve was chosen, so that no correction for self-absorption was necessary (COLLIE, SHAW, and GALE, *Proc. Phys. Soc.*, **63**, 282, 1950).

Typical activities resulting from the extraction of distilled ethyl bromide are shown in Table 1 (*a*). More exhaustive methods of purification (e. g. distillation of the ethyl bromide over a fractionating column packed with Fenske spirals, followed by « saturation » with elementary bromine, sulphite extraction and drying) did not give less erratic results.

By irradiating specimens of ethyl bromide containing traces of elementary bromine and by extracting with sodium sulphite solution it was possible to obtain activities which were constant within statistical and experimental error ; this is exemplified by the results given in Table I (*b*) which were obtained under the same irradiation geometry as those in I (*a*).

TABLE I (*).

| (*a*) | (*b*) | | (*c*) |
|---|---|---|---|
| Activity/5 min. from purified éthyl bromide (extracted with K Br) | Concn. $Br_2$ (mgm/1000 cc. ethyl bromide) | Activity/5 min. (extracted with $Na_2SO_3$ solution) | Activity/5 min. (from éthyl Bromide containing a trace of ethylene) |
| 16300 ± 160 | 22 | 21600 ± 200 | 10300 ± 120 |
| 14900 ± 150 | 40 | 21600 ± 200 | 10500 ± 120 |
| 11500 ± 140 | 45 | 21500 ± 200 | |
| | 55 | 21800 ± 200 | |
| | 122 | 21900 ± 200 | |

(*) A fuller account of this work is in course of publication by the Chemical Society (London).

(*) All activities corrected for saturation — irradiation and to time of removal from source.

Exchange was measured by the method described previously (SHAW and COLLIE, *loc. cit.*) and was found to be less when bromine was present ; the magnitude of the inhibition of the exchange was not sufficient to account for the difference in the activities obtained with and without bromine present, and the role of the latter is therefore more complicated than that of iodine in ethyl iodide, the sole function of which is to inhibit the exchange.

A possible explanation of the low activities extracted when elementary bromine was absent was that unsaturated molecules were either present initially, or produced from the ethyl bromide by the recoiling bromine atoms ; any elementary radio-bromine produced might then add to such impurities whereas in ethyl iodide such an effect would not be so marked due to the greater reluctance of iodine to add onto olefinic molecules. The feasibility of this explanation was tested by irradiating specimens of ethyl bromide containing a trace of ethylene ; as expected, the activities obtained (Table I (*c*) were lower than those in I (*a*).

Experiments were made to determine the fate of the unextractable radio-bromine by adding the carriers show in Table II (first column) to neutron-irradiated ethyl bromide which had been extracted with the appropriate reagent. These were then separated by fractional distillation (cf. GLUEKAUF and FAY, *J. C. S.*, 1936, 390), made up to 40 cc. with alcohol and measured in a liquid counter. The results obtained are shown in Table II.

in a general way by assuming that the changes occurring after neutron capture take place in two stages. The first consists of the ejection of the recoiling bromine atom (available recoil energy $\sim$ 100 *e*V), the formation of molecular fragments by the recoiling atom, and the recombination of such fragments to form new compounds, radicals, etc. This stage is imagined to be independent of small quantities of impurities in the ethyl bromide since the total number of molecules involved is small ($\sim 10^3$). In the second stage of the process the newly formed molecules, radicals, etc., diffuse out into the bulk of the liquid where they may react with the ethyl bromide, with impurities present in low concentration, or with radio-bromine or hydrogen radio-bromide (to form unextractable radio-bromine compounds).

For example, if ethylene were produced in the first part of the process by reactions of the type

$$CH_3 \cdot CH_2Br + n \rightarrow CH_3 \cdot CH_2^- + Br^*$$
$$CH_3 \cdot CH_2Br + Br^* \rightarrow CH_3CH_2^- + Br^* + Br$$
$$CH_3CH_2^- + CH_3CH_2^- \rightarrow CH_3 \cdot CH_3 + CH_2 : CH_2$$

(cf. BAWN and WHITBY, *Faraday Soc. Discussion*, « The Labile Molecule » 1947, 228) it would subsequently diffuse into the bulk of the ethyl bromide where it could react with a bromine molecule to produce ethylene dibromide. In the presence of a trace of elementary bromine (0.01 gm./100 cc.) the ethylene would react with an inactive rather than a radioactive bromine molecule since under these experimental conditions the concentration of radio-bromine was only $\sim 10^{-13}$ gm./100 cc. ; the activity of the ethylene dibromide fraction would therefore be reduced. Conversely in the absence of inactive bromine, the probability of reac-

TABLE II. — *(All activities expressed as percentage of total activity).*

| Fraction | $\frac{0.010 \text{ gm. } Br_2}{100 \text{ cc. } C_2H_5Br}$ (*a*) | No $Br_2$ present (*b*) | No $Br_2$ present (*c*) |
|---|---|---|---|
| 1) $CH_3Br$ | 4.02 ± 0.26 | 4.21 ± 0.23 | 4.60 ± 0.32 |
| 2) $CH_2Br_2$ | 4.05 ± 0.20 | 10.30 ± 0.49 | 6.12 ± 0.24 |
| 3) $C_2H_5Br$ | 23.52 ± 1.62 | 31.41 ± 2.05 | 34.62 ± 1.94 |
| 4) $CH_3 \cdot CHBr_2$ | 3.42 ± 0.24 | 8.09 ± 0.41 | 6.95 ± 0.37 |
| 5) $CH_2Br \cdot CH_2Br$ | 4.53 ± 0.30 | 13.72 ± 0.61 | 7.04 ± 0.36 |
| 6) $CHBr_2 \cdot CHBr_2$ | 1.07 ± 0.12 | 6.81 ± 0.35 | 2.80 ± 0.18 |
| 7) $CH_2Br \cdot CHBr_2$ | 1.92 ± 0.32 | | 3.62 ± 0.20 |
| 8) Sum of 1 — 7) | 42.53 ± 1.76 | 74.54 ± 2.28 | 65.75 ± 2.05 |
| 9) Sum of 1 — 7) Experimental | 44.98 ± 2.85 | 76.10 ± 3.92 | 68.45 ± 3.74 |
| 10) Activity extracted | 54.65 ± 2.92 | 24.95 ± 2.19 | 31.41 ± 2.20 |

It can be seen that apart from the decrease in the activity of the ethyl bromide fraction, which is explicable in terms of the reduced rate of exchange, the main change produced by the presence of elementary bromine is to reduce the amounts of active polysubstituted hydrocarbons formed. This can be explained

tion with a radioactive bromine molecule will be increased, and this will result in a correspondingly greater activity in the ethylene dibromide fraction.

The degree to which the amount of radioactive polysubstituted hydro-carbons formed are dependent on the presence of inactive bromine will also depend on the life-time of the molecules and radicals required for their formation, and in this connection the variation in the activity of the methylene dibromide reaction suggests that a relatively stable methylene radical might be involved ; the constancy of methyl bromide fraction indicates that methyl radical is more reactive and has a shorter life (c. f. PEARSON, PURCELL and SAIGH, *J. C. S.*, 1938, 409).

The variation in the activities extracted when no bromine is present can be explained by the presence in the ethyl bromide of small variable quantities of olefinic substances or of hydrogen bromide or bromine ; these substances might be expected to alter the course of the slower reactions significantly even if present at concentrations of $\sim 10^{6}$ molecules per 100 cc. of ethyl bromide.

The property of giving reproducible extractable activities in the presence of free halogen, and smaller variable activities when the purified substance was used was shown by phenyl bromide and iodide. By analogy with ethyl bromide this suggested that the lowness of the activities extracted in the absence of free halogen was due to the addition of hydrogen radio-halide or radio-halogen to molecules containing aliphatic double bonds ; such molecules could probably be produced by the breaking or partial saturation of benzene rings by the recoiling atoms (c. f. STEIN and WEISS, *J. C. S.*, 1949, 3254). Evidence for the existence of molecules containing aliphatically bound halogen atoms was obtained by refluxing the extracted irradiated halide with reagents capable of reacting with such atoms, but which did not react with halogen atoms bound to aromatic carbon atoms. The results obtained are shown in Table III ; it can be seen that the sum of the aliphatic plus extractable activities was roughly independent of the presence of free halogen, in agreement with the above conjecture.

TABLE III.

| Substance | Activity (*) extracted | Reagent | Activity (*) from " aliphatic " substances | Total activity |
|---|---|---|---|---|
| $C_4H_5I$ + 0.01 gm. $I_2$/100 cc. | 2.380 ± 0.022 | Silver acetate | 0.434 ± 0.010 | 2.814 ± 0.026 |
| $C_6H_5I$ (pure) | 2.190 ± 0.021 | Silver acetate | 0.561 ± 0.012 | 2.751 ± 0.024 |
| $C_6H_5Br$ + 0.02 gm. $Br_2$/100 cc. | 8.69 ± 0.08 | Silver acetate | 2.12 ± 0.02 | 10.71 ± 0.08 |
| | 8.64 ± 0.08 | Zn + Alcohol | 2.01 ± 0.05 | 10.65 ± 0.10 |
| $C_6H_5Br$ (pure) | 6.08 ± 0.08 | Silver acetate | 4.09 ± 0.05 | 10.17 ± 0.10 |
| | 7.13 ± 0.08 | Alcoholic KOH | 3.07 ± 0.08 | 10.20 ± 0.11 |
| | 6.04 ± 0.08 | Zn + Alcohol | 4.15 ± 0.04 | 10.19 ± 0.09 |

(*) In arbitrary units.

Since the rate of addition of iodine to aliphatic double bonds is much less than that of bromine, one might have expected that extraction efficiency for phenyl iodide would be greater than that for phenyl bromide. However this is untrue as can be seen from the results shown in Table IV. It is not possible to ascribe the difference between the extraction efficiencies for phenyl bromide and iodide to a difference in the nuclear properties (e. g. in the energies of the γ-rays emitted on neutron capture) of bromine and iodine since this case the efficiencies for ethyl bromide and iodide might be expected to show a similar effect.

TABLE IV

| Substance plus 100 mgm. of free halogen/1000 cc. | Efficiency at 15°C (%) | Efficiency if no thermal exchange occured | Efficiency for substance with 100 mgm. of free halogen plus 500 mgm. NO/1000 cc. (%) |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5I$ | 41 ± 1 | 41 ± 1 | 49 ± 2 |
| $C_6H_5Br$ | 56 ± 2 | 56 ± 2 | 55 ± 2 |
| $C_2H_5I$ | 64 ± 2 | 65 ± 2 | 63 ± 2 |
| $C_2H_5Br$ | 55 ± 2 | 60 ± 2 | — |

A characteristic difference between iodine and bromine which is accentuated in aromatic compounds is the ease with which the former can form covalencies greater than unity (e. g. as in phenyl iodochloride, etc.) and it was natural to look for an explanation of this anomaly in terms involving iodonium compounds. An attractive assumption was that in phenyl iodide

the free phenyl radicals produced by the recoiling iodine atom could add to phenyl iodide molecules to form diphenyl iodonium radicals which might be resonant-stabilized in a manner similar to diphenyl methyl radicals :

$$Ph^{\cdot} + PhI \rightarrow Ph_2I^{\cdot}. \qquad (i)$$

The latter could then react with the de-energized radio-iodine atoms to form two molecules of phenyl iodide :

$$Ph_2I^{\cdot} + I^* \rightarrow [Ph_2I^{\cdot} ; I^*] \rightarrow PhI + PhI^* ; \qquad (ii)$$

in this way the radio-iodine would be lost from the extractable fraction.

In phenyl bromide the most probable reaction of the phenyl radicals with the parent substance will be the production of diphenyl compounds together with hydrogen or bromine atoms, so that in this case combination of the radio-bromine atoms with the radicals produced will result in the formation of extractable compounds ; i. e., the efficiency in this case might be increased relative to that for phenyl iodide.

Some evidence that a stabilized free radical plays a part in the recoil process in phenyl iodide was obtained from irradiations of this substance saturated with nitric oxide. It might be expected that this would add to such radicals and reduce the frequency of reaction (*ii*) thus causing the extraction efficiency to increase. Such an effect was observed (Table IV) ; ethyl iodide and phenyl bromide irradiated similarly did not show an increase in the efficiency, indicating that the free radicals affecting the course of the reaction are short lived in these cases.

Evidence for reaction (*i*) was obtained by passing a stream of nitric oxide through phenyl iodide exposed to ultra-violet light. Extraction of the resulting liquid with hydrogen peroxide, followed by reduction of the excess peroxide with sulphur dioxide and addition of potassium iodide, resulted in the formation of a white precipitate which was identified as diphenyl iodonium iodide. The probable course of the reactions occurring is :

$$PhI + h\nu \rightarrow Ph^{\cdot} + I$$

$$Ph^{\cdot} + PhI \rightarrow Ph_2I^{\cdot}$$

$$Ph_2I^{\cdot} + NO \rightarrow Ph_2I \cdot NO \xrightarrow{H_2O_2} Ph_2I ; NO_3 \xrightarrow{KI} Ph_2I ; I.$$

The fact that the Ph — I — Ph configuration can be produced from phenyl radicals and phenyl iodide is taken as confirmation of the feasibility of reaction (*i*). Further evidence for the formation of this structure has been obtained from the irradiation of phenyl iodide in the fast neutron flux of the pile at A. E. R. E. Harwell in an attempt to obtain $I^{126}$ from the reaction $I^{127}(n, 2n)I^{126}$. The irradiated specimen contained a suspension of fine crystals which were identified as diphenyl iodonium iodide ; unfortunately this cannot be taken as direct evidence for the formation of diphenyl iodonium radicals by neutron interaction, since the high γ-ray flux would also produce similar effects.

---

## DISCUSSION

**Dr. Haïssinsky.** — Je voudrais savoir si les auteurs ont déterminé le temps de demi-échange ?

**Dr. Shaw.** — With bromine added, the half life which we found, which I should say we have not done extremely carefully, is of the order of 4.1 hours with bromine present ; in the absence of bromine it is 3 hours.

**Dr. Haïssinsky.** — C'est un échange sous l'action des radiations, ce n'est pas un échange thermique ?

**Dr. Shaw.** — This is a thermal exchange. It is not due in any way to ionization produced by gamma rays.

**Dr. Maddock.** — Was this exchange only measured in the irradiated system after the removal from the source, or was it measured independently and studied separately ? That is most important.

**Dr. Shaw.** — For our purposes, we were wanting to find the effective exchange conditions during irradiation in order to apply correction for the time of irradiation, and therefore the exchange was measured in the irradiated system. I might add that we use the term « exchange » rather loosely since other processes resulting in the loss of extractable bromine could be occurring too.

**Dr. Haissinsky.** — L'énergie des liaisons carbone-halogène est de plusieurs dizaines de kilog-calories. Il est donc difficile d'admettre qu'à la température ordinaire le temps d'échange ne soit que de l'ordre de 4 heures.

**Dr. Burton.** — Am I correct in my interpretation that you said that none of this effect is attributable to the gamma radiation produced in the process of neutron capture ?

**Dr. Shaw.** — The rate of exchange is the same with and without the source present. Also, since the efficiency of extraction is independent of the proximity of the source, we may conclude that e-change is not effected by gamma rays.

**Dr. Burton.** — I am not talking about the gammas from the source. I am talking about the gammas from the recoil.

**Dr. Shaw.** — This goes for the whole process. It includes the gammas from the recoil. The gammas from the source might be expected to be more important, since they are more intense than the gammas from the recoil.

**Dr. Burton.** — Since the gammas from the recoil are also involved, one has to be extremely careful about ionization processes.

**Mme Joliot-Curie.** — Je crois que tous ces processus sont rendus beaucoup plus compliqués par les phénomènes chimiques, et par ce qu'on a désigné sous le nom de radio-microsynthèse, les réactions chimiques qui ne se produisent qu'au moment de la libération d'un atome.

---

# SUR L'INTERCEPTION DES ATOMES DANS LA RÉACTION D'ÉCHANGE RADIOCHIMIQUE ENTRE L'HYDROGÈNE ET LE DEUTÉRIUM

par W. MUND, P. UYSKENS et R. LORIES de l'Université de Louvain.

La transformation d'un mélange équimoléculaire $m_0$ d'hydrogène et de deutérium en un mélange $m_1$, en équilibre, composé en parties égales de $m_0$ et de HD, s'effectue sous l'action des rayons α suivant une loi cinétique qu'il a été possible de prévoir et de vérifier [1]. A l'instant $t$ la composition du mélange $m$ est déterminée par le paramètre X représentant la fraction du mélange initial $m_0$ qui a été remplacée par le mélange $m_1$. Nous allons montrer que

$$(1) \qquad X = 1 - A^{1-e^{-\lambda t}}$$

où λ est la constante de désintégration du radon et A une grandeur liée à la vitesse initiale de transformation, puisque, par dérivation de (1), on obtient pour $t = 0$ et $X = 0$,

$$(2) \qquad \left(\frac{dX}{dt}\right)_0 = -\lambda \ln A$$

La grandeur A dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de la concentration des inhibiteurs de la réaction c'est-à-dire des impuretés susceptibles d'intercepter les atomes H ou D et d'interrompre les chaînes alternantes : $H + D_2 \rightarrow HD + D$, $D + H_2 \rightarrow HD + H$. Soit $\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 e^{-\lambda t}$ le nombre de paires d'ions produites par seconde à l'intérieur de la chambre de réaction irradiée. Chaque ion positif $H_2^+$, $D_2^+$, $HD^+$ se recombinant avec un électron devient virtuellement le siège d'une énergie suffisante pour provoquer la dissociation de la molécule neutre qui allait se former :

$$H_2^+(D_2^+, HD^+) + \text{électron} \rightarrow H_2(D_2, HD) \rightarrow 2H(2D, H + D).$$

Moyennant cette hypothèse, qui s'appuie sur la conservation du vecteur impulsion et l'impossibilité corrélative de voir l'énergie de neutralisation se convertir en énergie cinétique, le nombre des atomes H ou D libérés par seconde s'exprime par $2\mathfrak{J}$.

Ces atomes peuvent donner lieu avec les molécules $H_2$, $D_2$ ou HD à des réactions d'échange consécutives à 6 types possibles de collisions :

| | | |
|---|---|---|
| (1) $H + D_2$ | (2) $H + H_2$ | (3) $H + HD$ |
| (4) $D + H_2$ | (5) $D + D_2$ | (6) $D + HD$ |

Si E est l'énergie d'activation supposée la même pour toutes les réactions d'échange et S un facteur stérique également commun, la probabilité d'une réaction d'échange à l'occasion d'une collision entre un atome et une molécule doit s'exprimer par

$$(3) \qquad F = Se^{-\frac{E}{RT}}$$

Désignons par ν le nombre moyen de collisions qui auront lieu entre atomes et molécules du fait de la libération initiale d'un atome H ou D. Le nombre total $n$ de réactions d'échange qui ont lieu par seconde doit alors s'exprimer par

$$(4) \qquad n = 2\mathfrak{J}_0 Se^{-\frac{E}{RT}} e^{-\lambda t} \nu$$

Le nombre des réactions d'échange élémentaires, consécutives aux collisions du type (1) ou (4) est donc donné par $n\,(1/2\,(1 - X) + 1/4\,X) = 1/2\,n\,(1 - 1/2\,X)$. Chacune de ces réactions produit une molécule HD. Le nombre des réactions consécutives à des collisions du type (3) ou (6) est égal à $1/2\,nX$, mais chacune de ces réactions a seulement une chance sur deux de supprimer une molécule HD. Par conséquent,

$$(5) \qquad \frac{d(HD)}{dt} = \frac{1}{2}n(1 - \frac{1}{2}X) - \frac{1}{4}nX = \frac{1}{2}n(1 - X).$$

Dans cette équation (HD) désigne le nombre des molécules HD présentes dans la chambre de réaction. Avec les notations usuelles (N = nombre d'Avogadro).

$$(6) \qquad (HD) = \frac{PVNX}{2RT}.$$

De sorte que

$$(7) \qquad \frac{dX}{dt} = \frac{2RT}{PVN}\frac{d(HD)}{dt} = \frac{RT}{PVN}n(1 - X)$$

c'est-à-dire en tenant compte de (4),

$$(8) \qquad \frac{dX}{dt} = \frac{RT}{PVN}2\mathfrak{J}_0 Se^{-\frac{E}{RT}}e^{-\lambda t}\nu(1 - X)$$

Nous poserons

$$(9) \qquad k = \frac{2RT\mathfrak{J}_0 Se^{-\frac{E}{RT}}\nu}{PVN}$$

de manière à avoir

$$\frac{dX}{1 - X} = ke^{-\lambda t}dt = -\frac{k}{\lambda}de^{-\lambda t}.$$

Puisqu'à l'instant initial $X = 0$, l'intégration de cette équation différentielle fournit

$$1 - X = \frac{k}{\lambda}(e^{-\lambda t} - 1)$$

c'est-à-dire,

$$X = 1 - e^{-\frac{k}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})}.$$

A condition de poser

$$(10) \qquad A = e^{-\frac{k}{\lambda}}$$

l'équation précédente s'identifie avec (1) et on voit aussitôt que

$$(11) \qquad \left(\frac{dX}{dt}\right)_0 = -\lambda \ ln \ A = k$$

Ce produit $k$ contient comme facteur le nombre $\nu$ de collisions qui auront lieu entre atomes et molécules pour chaque atome libéré dans la neutralisation d'un ion. Du nombre total d'atomes qui apparaissent, ou, ce qui revient au même en régime stationnaire, disparaissent par seconde dans la chambre de réactions la fraction $\alpha$ correspond aux atomes interceptés par la paroi, tandis que la fraction complémentaire $1 - \alpha$ correspond aux atomes A (H ou D) interceptés en phase gazeuse par collision avec la molécule M d'un inhibiteur, suivant l'équation

$$A + M \rightarrow M \cdot A \qquad I$$

ou encore, avec le produit d'addition M.A, suivant l'équation

$$A + M \cdot A \rightarrow M + A_2 \qquad II$$

qui représente un processus considéré comme la conséquence inéluctable du processus I. Le nombre des collisions par seconde qui suppriment un atome en phase gazeuse est ainsi $2\mathfrak{J}(1 - \alpha)$, alors que le nombre total des collisions est $2\mathfrak{J}$. Par conséquent le rapport

$$(12) \qquad \rho = \frac{1 - \alpha}{\nu}$$

représente (6) la fraction des chocs qui, en phase gazeuse, assurent la suppression d'un atome, c'est-à-dire sa capture suivant I ou II.

En remplaçant $\nu$ par la valeur tirée de (12) ; on obtient, conformément à (11), (9) et (3),

$$(13) \qquad \left(\frac{dX}{dt}\right)_0 = k = \frac{2RT\mathfrak{J} \cdot F}{PVN}\frac{1 - \alpha}{\rho}$$

En tenant compte de (6), on obtient comme expression du rendement ionique initial :

$$(14) \qquad \mathcal{R}_0 = \frac{1}{\mathfrak{J}_0}\left(\frac{d(HD)}{dt}\right)_0 = \frac{PVN}{2RT\mathfrak{J}_0}\left(\frac{dX}{dt}\right)_0 = F\frac{1 - \alpha}{\rho}$$

Si L est le libre parcours moyen d'un atome H ou D, et C sa vitesse quadratique moyenne, on peut représenter par C/L le nombre de collisions effectuées en une seconde par chaque atome. Soit $s'/s$ le rapport des sections cinétiques des molécules de l'inhibiteur et des molécules $H_2$, $D_2$ ou HD et soit Y la fraction molaire (extrêmement petite) par laquelle l'inhibiteur est représenté dans le mélange. On peut alors poser, en désignant par S' le facteur stérique et par E' l'énergie d'activation de la réaction I

$$(15) \qquad \rho = 2Y\frac{s'}{s}S'e^{-\frac{E'}{RT}}.$$

Le rapport $\alpha$ a pu être calculé par application de la loi de diffusion, comme fonction du paramètre

$$x = \frac{r}{L}\sqrt{3\rho} \tag{16}$$

On a désigné par $r$ le rayon de la chambre de réaction supposée sphérique et irradiée par une petite boule à radon d'un diamètre de 3 mm., installée au centre. On a trouvé avec une approximation excellente

de $x = 0$ à $x = 1$, $\alpha = 1 - 0{,}8\, x^2$
de $x = 1$ à $x = 3$, $\alpha = 1{,}105 - 0{,}185\, x$
de $x = 3$ à $x = 10$, $\alpha = 1{,}65\, x^{-1}$

En effectuant les expériences dans des conditions où la fraction $\alpha$ est petite à côté de 1, on peut considérer $1 - \alpha$ comme approximativement constant. Les rendements ioniques initiaux obtenus, toutes choses égales d'ailleurs pour différents inhibiteurs varient alors en raison inverse des facteurs

$$F' = \frac{\rho}{2Y\frac{s'}{s}} = S'e^{-\frac{E'}{RT}} \tag{17}$$

par lesquels s'exprime dans chaque cas la probabilité de capture de l'atome entré en collision avec la molécule inhibitrice.

Dans le mélange $m_0$ le plus pur que nous ayons pu réaliser en réunissant de l'hydrogène et du deutérium ayant traversé à 400° la paroi d'un tube de palladium, il subsiste assez d'air (sans doute désorbé des surfaces pariétales qu'il eut été difficile de dégazer à haute température) pour que $\alpha$, dans le ballon employé, soit notablement inférieur à l'unité. En incorporant dans ce mélange des fractions molaires Y comprises entre 0,0001 et 0,005 des gaz les plus divers, nous avons vu (2) (3) (4) (5), toutes choses égales d'ailleurs, le rendement ionique initial de la réaction s'abaisser dans une mesure caractéristique du pouvoir inhibiteur du gaz employé. Le rendement ionique divisé par le rendement ionique observé pour le mélange « pur » sera appelé le rapport d'inhibition $R_i$ et sera d'autant plus élevé que l'inhibition sera plus faible.

Pour des valeurs de Y voisines de 0,001 une valeur de $R_i$ pratiquement égale à l'unité (absence d'inhibition) n'a pu être observée que pour le $N_2$. Dans tous les autres cas, c'est-à-dire pour les gaz $O_2$, CO, $CO_2$, $SO_2$, NO, $NH_3$, $N_2H_4$, $H_2S$, $H_2O$, $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_4$, et $C_2H_2$, les $R_i$ ramenés à une même valeur de Y se sont trouvés différer entre eux beaucoup moins que ne l'aurait fait attendre la variété des propriétés chimiques. C'est ce fait expérimental qui nous a suggéré l'hypothèse exprimée par les équations I et II, dans lesquelles l'intervention d'un complexe M.A fait apparaître la capture des atomes comme une manifestation générale des forces de VAN DER WAALS.

On pouvait néanmoins se demander si la capture I ne serait pas facilitée par la présence au sein de la molécule M d'un atome d'hydrogène, de manière à rapprocher la formation du complexe M.A. de l'établissement d'un pont d'hydrogène. Nous nous sommes ainsi adressés aux vapeurs de $C\,Cl_4$ et de $C\,Cl_3H$, dont il nous a paru intéressant à ce point de vue de comparer les pouvoirs inhibiteurs.

Chaque vapeur a été dans une série de trois expériences dont la deuxième faisait intervenir l'inhibiteur alors que la première et la troisième étaient effectuées avec la même petite boule à radon et dans des conditions identiques de température et de pression sur le mélange $m_0$ pur. Les constantes cinétiques

$$k' = -\frac{\log_{10}(1-x)}{1-e^{-\lambda t}} = \frac{0{,}4343}{\lambda}k \tag{18}$$

varient sans doute quelque peu d'une mesure à l'autre pour les trois ou quatre mesures que comporte chaque expérience et l'erreur dont la possibilité est ainsi mise en évidence n'est certes pas négligeable. Toutefois la valeur moyenne de $k'$ calculée pour chaque expérience paraît suffisamment significative pour pouvoir servir à la comparaison projetée. Ces moyennes, bien entendu, ne doivent être utilisées pour le calcul des rapports d'inhibition qu'après avoir été rendues comparables par réduction à une même valeur de $\mathfrak{J}_0$. A cet effet elles ont été multipliées par le rapport $e^{\lambda\tau}$ où $\tau$ est le temps écoulé entre le commencement ($t = 0$) de la première expérience de la série et le commencement de l'expérience considérée. Le rapport d'inhibition indiqué comme conclusion des données relatives à chaque série d'expériences est la moyenne de deux valeurs passablement concordantes, obtenues en formant le rapport $R_i$ d'abord au moyen des expériences 2 et 1, ensuite au moyen des expériences 2 et 3.

## Série I ($C\ Cl_4$)

*Expérience 1*

T = 298°K P = 36,52 cm de Hg sans inhibiteur $\tau = 0$

| temps | X mesuré | k' | X calculé |
|---|---|---|---|
| 12,3 h. | 0,099 | 0,5121 | 0,091 |
| 36,8 | 0,208 | 0,4234 | 0,226 |
| 59,7 | 0,318 | 0,4582 | 0,322 |
| | | moy 0,4645 | |

*Expérience 2*

T = 298°K P = 36,52 cm inhibiteur $CCl_4$,
Y = 0,00068 $\tau$ = 61,8 h.

| temps | X mes. | k' | X calc |
|---|---|---|---|
| 23 h. | 0,067 | 0,1878 | 0,059 |
| 46,2 | 0,079 | 0,1212 | 0,106 |
| 69,5 | 0,179 | 0,2105 | 0,141 |
| 143,0 | 0,194 | 0,1415 | 0,222 |
| | | moy : 0,1654 | |

*Expérience 3*

T = 198°K P = 37,14 cm. sans inhib., $\tau$ = 212,5h

| temps | X mes. | k' | X calc. |
|---|---|---|---|
| 22,3 h. | 0,069 | 0,1987 | 0,051 |
| 63,8 | 0,13 | 0,1582 | 0,122 |
| 120,1 | 0,111 | 0,0964 | 0,183 |
| | | moy. : 0,1476 | |

Rapport d'inhibition moyen : 0,43

## Série II ($C\ Cl_3H$)

*Expérience 1*

T = 278°K P = 36,68 cm de Hg sans inhib. $\tau = 0$

| temps | X mes. | k' | X calc. |
|---|---|---|---|
| 22,6 h. | 0,228 | 0,7148 | 0,198 |
| 47,9 | 0,346 | 0,6079 | 0,349 |
| 67,7 | 0,380 | 0,5180 | 0,432 |
| | | moy. : 0,6132 | |

*Expérience 2*

T = 278°K P = 36,95 cm inhib. $CCl_3H$,
Y = 0,00072 $\tau$ = 71,5 h.

| temps | X mes. | k' | X calc. |
|---|---|---|---|
| 36,6 h. | 0,076 | 0,1412 | 0,093 |
| 43,4 | 0,119 | 0,1970 | 0,107 |
| 46,2 | 0,120 | 0,1885 | 0,112 |
| | | moy. : 0,1756 | |

*Expérience 3*

T = 298°K P = 36,84 sans inhib. $\tau$ = 119,7 h.

| temps | X mes. | k' | X calc. |
|---|---|---|---|
| 93,7 h. | 0,233 | 0,2270 | 0,252 |
| 116,7 | 0,270 | 0,2337 | 0,285 |
| 131,6 | 0,340 | 0,2868 | 0,303 |
| | | moy. : 0,2491 | |

Rapport d'inhibition moyen · 0,48

La différence entre les rapports d'inhibition, mesurés avec une erreur pouvant atteindre 5 à 10 % pour le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, introduits sensiblement à la même concentration dans des mélanges $m_0$ maintenus à la même pression et à la même température, est suffisamment faible pour nous permettre d'écarter l'hypothèse d'une influence exercée par la présence de l'hydrogène dans la molécule inhibitrice.

Louvain, Laboratoire de Chimie Physique de l'Université.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) W. Mund, Th. de Menten de Horne, M. Van Meersche. — *Bul. Soc. Chim. Belg.*, T. **56**, p. 386, 1947.
(2) W. Mund, M. Van Meersche. — *Bul. Soc. Chim. Belg.*, T. **57**, p. 88, 1948.
(3) W. Mund, P. Huyskens, R. Lories. — *Bul. Soc. Chim. Belg.*, T. **57**, p. 469, 1948.
(4) W. Mund, P. Huyskens, R. Lories. — *Bul. Soc. Chim. Belg.*, T. **57**, p. 490, 1948.
(5) W. Mund, P. Huyskens, R. Lories. — *Bul. Acad. Roy. Belg.*, p. 651. 1948.
(6) W. Mund, P. Huyskens, R. Lories. — *Bul. Acad. Roy., Belg.*, p. 995, 1949.
(7) W. Mund, M. Van Meersche. — *Bul. Acad. Roy. Belg.*, p. 47, 1950.

## DISCUSSION

**Un délégué.** — L'inhibition par les molécules chlorées est-elle d'un ordre différent de celle des autres molécules étudiées ?

**Pr. Mund.** — Non, elle est du même ordre de grandeur que l'inhibition, par exemple, par l'ammoniaque.

**M. Ketelaar.** — Est-il permis de tirer du fait que l'inhibition est la même pour toutes les substances si différentes, la conclusion que la vitesse de la réaction A + M → AM est essentiellement la même dans tous les cas, c'est-à-dire que l'énergie d'activation E' est la même ?

**Pr. Mund.** — Les différences ne sont pas aussi importantes qu'on pourrait le croire.

**M. Ketelaar.** — Alors, on doit en conclure que l'énergie d'activation est presque zéro, parce qu'une énergie d'activation même petite donne une différence d'inhibition très grande.

**Dr. Haïssinsky.** — Il me semble en particulier étonnant que l'énergie d'activation soit du même ordre de grandeur pour l'acétylène et pour le méthane.

**Pr. Mund.** — Les mesures ne sont pas assez rigoureuses pour pouvoir affirmer que l'énergie d'activation est toujours la même, mais les différences qu'on pourrait relever sont trop petites pour qu'il en soit fait état. Une étude plus précise mettra peut-être en évidence de faibles différences ; il est probable qu'il y en a.

# EFFETS DE PROTECTION DANS LES RÉACTIONS SZILARD-CHALMERS

par E. BRODA (*) et H. MULLER
(2me Institut de Physique et 1er Laboratoire de Chimie de l'Université de Vienne.)

On a observé que le rendement apparent de la production de $As^{III}$ radioactif par effet SZILARD-CHALMERS sur $As^{V}$ dissous décroît quand on expose la solution au rayonnement $\gamma$ avant ou pendant l'irradiation aux neutrons. Selon toute vraisemblance, le radioarsenic réduit, dont la concentration est extrêmement faible, est oxydé, dans une réaction secondaire, par les produits de l'action des rayonnements ionisants sur l'eau (« eau activée »). Par conséquent le rendement apparent décroit quand on augmente l'intensité des rayons $\gamma$ ou le temps d'irradiation [1,2].

Dans les conditions normales, l'eau oxygénée n'est pas l'agent effectif d'oxydation. Ceci est prouvé par le fait que le rendement apparent ne décroît plus quand on garde la solution assez longtemps après l'irradiation aux rayons $\gamma$.

Il est surprenant qu'on n'ait constaté aucune oxydation analogue par irradiation dans le cas de l'effet SZILARD-CHALMERS sur $P^{V}$ (3) (4).

Les phosphites sont thermodynamiquement des agents réducteurs plus forts que les arsenites ; cependant, il est possible que le taux d'oxydation de $P^{III}$ soit plus petit que celui d'oxydation de $As^{III}$. En fait, on a également trouvé dans notre laboratoire que, contrairement à $As^{III}$, il est difficile d'oxyder $P^{III}$ avec l'eau oxygénée en solution ammoniacale chaude.

On a obtenu un effet de protection contre l'oxydation secondaire en ajoutant de faibles quantités de $As^{III}$ inactif à la solution de $As^{V}$ avant l'irradiation. Même avec des concentrations aussi faibles que $10^{-7}$ moles/litre on a un effet marqué. La saturation de l'effet de protection était atteinte, dans les conditions géométriques de nos expériences, pour des concentrations voisines de $10^{-3}$. Naturellement on ne peut dire avec certitude que les solutions devant contenir As seulement à l'état pentavalent, ne renfermaient pas en réalité déjà avant l'irradiation de très petites quantités d'As trivalent. Dans ce cas, un certain degré de protection sera obtenu même sur les « témoins ».

On a constaté également que le glycérol se conduisait comme un agent de protection dans les solutions d'As.

Ces résultats conduisent à trois conséquences pratiques :

1° Dans les recherches sur les rendements du SZILARD avec $As^{V}$, aussi bien qu'avec d'autres éléments produisant des corps réducteurs, on devra ajouter des agents de protection avant l'irradiation.

2° De très faibles concentrations d'agents protecteurs étant efficaces, le degré de protection dans des conditions standard pourra servir pour déterminer la concentration de ces agents ; par exemple la pureté d'échantillon d'$As^{V}$ par rapport à $As^{III}$ pourra être vérifiée par cette méthode.

3° Inversement, on pourrait doser les rayonnements ionisants grâce au rendement apparent dans une réaction SZILARD-CHALMERS donnée, dans des conditions standard, pourvu que la concentration en agent protecteur soit connue. En général, on peut s'attendre à ce que la sensibilité de ce dosage du rayonnement soit élevée parce qu'on aura à oxyder par l'eau activée seulement des traces, et non des quantités macroscopiques.

Naturellement, les traces peuvent avoir d'autres origines que la réaction SZILARD-CHALMERS, par exemple, des réactions (*n*, *p*) avec les neutrons rapides.

(*) Par suite de circonstances extérieures, M. BRODA a été empêché de présenter personnellement une communication complète au Colloque. Toutefois, cette note en contient les résultats les plus importants.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) E. BRODA et H. MÜLLER. *Monatshefte Chem.*, **81**, 457, 1950.
(2) H. MÜLLER et E. BRODA. — *Monatshefte Chem.*, **87**, 48, 1951.
(3) E. GIEGERL et E. BRODA. — Non publié.
(4) P. SCHNITZEL et E. BRODA. — Non publié.

# NUCLEAR CONTRIBUTION TO THE RETENTION FOLLOWING RADIATIVE THERMAL NEUTRON CAPTURE

by Dr. A. G. MADDOCK and J. GREEN
Department of Chemistry. Radiochemical Laboratory Cambridge.

In radiative thermal neutron capture the retention may arise from two sources.

(*i*). The chemical inefficiency arising from that fraction of the recoiling atoms reforming molecules of the parent species by one of two or more competitive reactions in which they can take part.

(*ii*) The nuclear inefficiency arising from radiative capture without bond rupture.

It is shown that by comparing the retention of two different isotopes generated in the one irradiation and estimated in a single chemical separation, the second contribution may be isolated.

In the case of potassium chromate it was shown

| Species | Retention | Activation energy of compound nucleus |
|---|---|---|
| $Cr^{51}$ | 65 % | 11 M.e.v. |
| $Cr^{55}$ | 0 % | $\sim$ 3 M.e.v. |

The latter nucleus is charaterised for the first, time. Half life 155 min., $\beta$ ray maximum 0.52 M.e.v. $\gamma$ ray $\sim$ 1.6 M.e.v.

It is shown that unless the $Cr^{55}$ production takes place entirely by capture in the 4000 e.v. resonance, then the results would require the $\gamma$ ray cascade by which the $Cr^{51}$ nucleus reaches the ground state to involve many more photons than the experimental or theoretical evidence on radiative capture radiation would allow. The difficulty is avoided by postulating that the life-times of these excited states are some what greater than $10^{-12}$ sec., so that the individual recoil momenta are dissipated separately and cannot be considered as combining vectorially.

Further investigation has shown the 155 min. activity to be $Mn^{56}$, formed from traces of the element present even in spectroscopically pure chromium or chromium oxide. No chromium activity of halflife between 15 min. and 5 years, other than $Cr^{51}$, could be found amongst the products of the thermal neutron irradiation of chromium.

Other pairs of isotopes formed by radiative capture are now being studied. So that the two contributions may be estimated.

# ROLE DES RADICAUX OXYGÉNÉS DANS LES OXYDATIONS ET LES RÉDUCTIONS PRODUITES PAR LES RAYONNEMENTS IONISANTS

## II. — ÉTUDE DU SYSTÈME CÉREUX-CÉRIQUE

par MM. M. HAISSINSKY, M. LEFORT et H. LE BAIL, Institut du Radium, Paris.

SOMMAIRE

Les sels cériques sont réduits par les rayons X et alpha en solution acide ; les sels céreux sont oxydés en milieu carbonique. On n'observe pas d'oxydation dans le premier cas et de réduction dans le second. Le rendement est plus élevé pour les rayons X que pour les rayons alpha. La réduction diminue en présence de $H_2$. On interprète ces faits de même que les effets des radiations sur d'autres oxydants en admettant que les réductions se produisent essentiellement, non pas par les atomes H mais par les radicaux oxygénés. La différence du comportement des deux espèces de radicaux est d'origine chimique.

D'après les conceptions actuelles sur le rôle des radicaux libres dans les actions chimiques provoquées par les radiations ionisantes en solution aqueuse, on devrait s'attendre, comme plusieurs auteurs l'ont fait remarquer (*), à l'établissement d'un état d'équilibre entre les formes oxydée et réduite d'un système d'oxydo-réduction irradié. Désignons un tel système par $M^{n+}/M^{n'+}$, $M^{n+}$ étant la forme réduite et admettons pour simplifier que $n' = n + 1$. En supposant alors que $M^{n+}$ est oxydable par les radicaux OH et $M^{n'+}$ réductible par les atomes H, on aurait :

$$M^{n+} + OH \rightarrow M^{n'+} + OH^-$$
$$M^{n'+} + H \rightarrow M^{n+} + H^+.$$

Les deux processus évoluant en sens inverse, on aurait après une irradiation suffisante soit de $M^{n+}$ soit de $M^{n'+}$ un état stationnaire ou un *équilibre* dit *radiochimique* avec un rapport $M^{n+}/M^{n'+}$ constant.

Nous nous sommes proposé de vérifier sur un certain nombre de couples d'oxydo-réduction ioniques relativement simples si de tels équilibres se produisaient réellement et, dans l'affirmative, d'examiner leur variation éventuelle avec la nature du rayonnement et avec divers facteurs physico-chimiques du milieu : concentration, pH, température, etc. Nous avons pensé que cet examen, accompagné d'une étude cinétique des transformations observées permettrait de mieux comprendre le mécanisme réel de celles-ci et le rôle précis qu'y jouent les radicaux libres, dont la formation primaire est rendue suffisamment plausible par les travaux désormais bien connus de FRICKE, WEISS, DALE, DAINTON, etc. (*).

Nous allons exposer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec le système $Ce^{IV}/Ce^{III}$ et très brièvement quelques observations sur d'autres couples. Ces résultats, joints à ceux qui ont été obtenus par d'autres auteurs, nous ont conduits à modifier sensiblement l'idée implicitement et généralement admise sur le rôle équivalent des radicaux OH et H. Nous exposerons ultérieurement les expériences avec les autres systèmes que nous avons étudiés, ce qui nous permettra de mieux fonder notre point de vue et d'envisager d'autres aspects des problèmes posés par la radiochimie.

**Etude expérimentale du système céreux-cérique.** — CLARK et COE (5) ont déjà sonstaté que les rayons X réduisaient les sels cériques en solution sulfurique aqueuse. Nous avons repris cette étude en utilisant tant les rayons X (anticathode Mo, λ moyen 0,9A) que les rayons alpha (radon) à l'aide des techniques qui ont été déjà décrites par BONET-MAURY et FRILLEY (6) et par LEFORT (4). Nous avons opéré tant en solution acide ($H_2SO_2$ 0,8 N) qu'en milieu basique (fortement carbonique). Une exploration systématique de l'influence du pH est difficile dans ce cas, par suite de la facile hydrolysabilité des sels cériques accompagnée de formation de précipités mal définis. Il semble que cette formation est facilitée sous l'action du rayonnement (expériences avec les rayons alpha à pH 4). Sauf indication contraire, les solutions ont été irradiées dans le vide après en avoir éliminé l'air dissous par un pompage prolongé.

Nous avons exploré le domaine de concentration

(*) Voir par exemple ALLEN (1) KRENZ (2).

(*) Pour la Bibliographie, voir DAINTON (3), LEFORT (4).

compris entre M/10 et M/5000 et nous avons dosé généralement non seulement le produit formé mais aussi le produit initial. Le dosage des sels cériques en présence de $Ce^{III}$ a été fait par volumétrie, en oxydant le sulfate ferreux en présence de l'o-phénanthroline ferreuse employée comme indicateur. La méthode permet une précision de 1 à 2 % pour les solutions concentrées ou moyennement diluées, et de 10 à 15 % même pour les concentrations de M/5000.

Pour le dosage des sels céreux, nous avons utilisé une méthode potentiométrique indiquée par Kolthoff et Furman (7) qui consiste à oxyder ces sels par $K_3Fe(CN)_6$ dans une solution concentrée de $K_2CO_3$ et dans une atmosphère de $CO_2$. La méthode est assez délicate et demande certaines précautions. Pour obtenir des résultats exacts, il est notamment essentiel de faire passer le gaz $CO_2$ dans la solution *longtemps avant l'addition* du carbonate et d'opérer dans un vase fermé, de manière à éviter toute oxydation par l'air. On ajoute une solution de $K_2CO_3$ à 50 % tout en faisant passer fortement le gaz, de façon que la solution finale soit à 30 % environ. En prenant les précautions nécessaires, la courbe de la variation du potentiel avec la quantité de ferricyanure ajoutée donne un point d'inflexion net et correct, même pour les solutions M/5000.

**Résultats expérimentaux.** — Quel que soit le rayonnement utilisé, X ou alpha, la réduction des sels

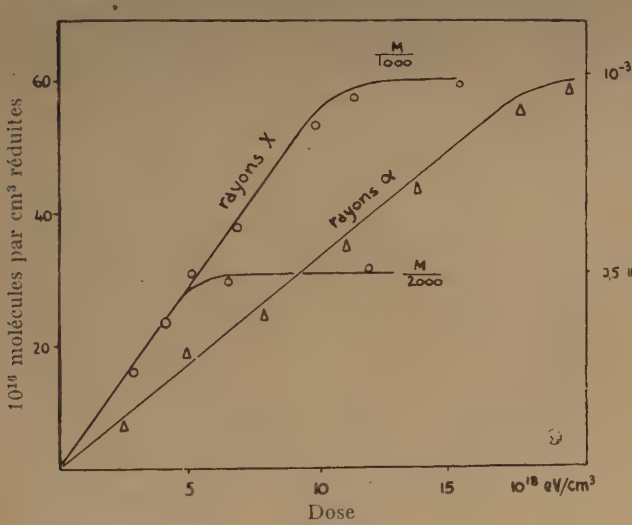


Fig. 1. — Réduction de $Ce^{++++}$.

cériques en milieu acide est totale. Nous n'avons, par contre, décelé aucune oxydation du sulfate céreux dans ce milieu. La réduction est proportionnelle à la dose absorbée jusqu'à la fin, où le rendement présente une légère diminution (fig. 1). Il est pratiquement indépendant de la concentration initiale entre M/5000 et M/10. Il est plus élevé avec les rayons X qu'avec les rayons alpha : exprimé en unités G (nombre de molécules réduites par 100 éV) il est de 5,2 dans le permier cas, 3,6 dans le second.

Pour opérer en solution alcaline, nous avons préparé, à l'abri de l'air, des solutions de $K_2CO_3$ contenant $Ce_2(SO_4)_3$ de M/2000 à M/500. L'oxydation est alors totale pour une dose suffisante de chacune des

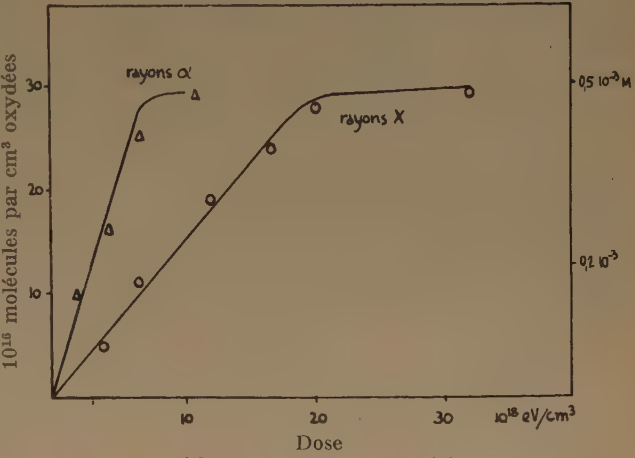


Fig. 2. — Oxydation de $Ce^{+++}$ solution $\frac{M}{2.000}$.

deux espèces de rayonnement. Le rendement avec les rayons X est plus faible que celui de la réduction en milieu sulfurique ; G = 1,7 à 1,9 ; il n'est pas très différent dans les deux cas avec les rayons alpha : G = 3 à 3,5 (fig. 2).

Nous avons d'autre part transformé le $Ce^{III}$, de solutions carboniques analogues, en $Ce^{IV}$ par barbotage prolongé de l'air. Nous n'avons constaté aucune réduction de ces $Ce^{IV}$ dans solutions, ni par les rayons X ni par les rayons alpha, même avec des doses importantes et en l'absence d'oxygène.

Ces résultats montrent déjà que selon les conditions chimiques dans lesquelles on se place, on a, soit une oxydation totale, soit une réduction totale, jamais un état d'équilibre. Remarquons d'ailleurs que dans ces mêmes conditions, l'eau oxygénée oxyde (milieu alcalin) ou réduit (milieu acide) les composés de Ce.

A la température de l'azote liquide (— 196°C), le rendement de la réduction est fortement diminué : G = 0,3 pour les rayons X (au lieu de 5,2), 0,2 pour les rayons alpha (au lieu de 3,6). Ce résultat est conforme aux observations que nous avons faites sur d'autres systèmes d'oxydo-réduction ($I_2/I^-$, $AsO_4^{---}$ $AsO_3^{---}$)[8,9], lorsque les modifications provoquées sont à attribuer à l'action indirecte du rayonnement,

c'est-à-dire à l'intervention des radicaux libres formés par le solvant.

Mais le fait surprenant et contraire au mécanisme généralement admis pour les réductions (par les atomes H) est le suivant : *en présence d'oxygène, le rendement de la réduction* par les rayons X *augmente* de 5,2 à 6,2 ; *en présence d'hydrogène il diminue* à 4,5.

La recherche d'eau oxygénée éventuellement formée lors de l'irradiation par les rayons X donne d'autres renseignements intéressants sur le mécanisme de la réduction. Tant que celle-ci n'est pas terminée, on n'arrive pas à déceler à l'aide du réactif titanique la formation du composé indiqué, mais on en détecte une faible quantité *après* la réduction. Cette quantité n'augmente pas avec la prolongation de l'irradiation et est indépendante de la concentration du cérium $\left(\text{de } \frac{5000}{M} \text{ à } \frac{100}{M}\right)$. Toutefois, si on irradie avec une dose capable de réduire *la presque* totalité du sel cérique présent, on arrive par une analyse rapide à l'interruption de l'irradiation, à détecter 1 à 2   de $H_2O_2$ en même temps qu'il reste encore un peu de sel. Au bout de quelques minutes, cette eau oxygénée a disparu et la quantité de $Ce^{++++}$ a diminué d'autant. Ceci fait penser que lors de la réduction, on a une production concomittante d'eau oxygénée, laquelle réduit à son tour rapidement le composé cérique. Vers la fin de la réduction, lorsqu'il reste très peu de ce dernier, cette action est plus lente que la formation de $H_2O_2$ et on peut en saisir la présence.

On pourrait alors supposer que la réduction de $Ce^{++++}$ de même que l'oxydation de $Ce^{+++}$ soient dues uniquement à l'action de $H_2O_2$ formée comme produit primaire. Cette hypothèse n'est certainement pas valable pour les rayons X, lesquels, comme on le sait, ne produisent pas d'eau oxygénée dans l'eau pure en l'absence d'oxygène. Elle est de même à rejeter dans le cas des rayons alpha, car les rendements que nous avons observés sont bien supérieurs à ceux qu'on connaît pour la formation de $H_2O_2$ dans l'eau. On est, par conséquent, amené à chercher un mécanisme valable pour les deux espèces de rayonnements et qui rendrait compte non seulement des oxydations en milieu alcalin et des réductions en milieu acide, mais encore de la formation de $H_2O_2$ et du rôle de $H_2$ et $O_2$ lors de la réduction.

Comme nous l'avons déjà suggéré dans une note précédente [10] on peut interpréter d'une façon satisfaisante les faits observés sur le système ici examiné et sur de nombreux autres oxydants et réducteurs, en admettant que non seulement les oxydations mais les réductions aussi sont essentiellement dues aux radicaux OH ou à d'autres radicaux libres oxygénés, par exemple $OH_2$. On aurait notamment pour les sels cériques :

$$Ce^{++++} + OH + H_2O = Ce^{+++} + H_2O_2 + H^+$$

puis

$$2Ce^{++++} + H_2O_2 = 2Ce^{+++} + O_2 + 2H^+.$$

En présence de $H_2$ il y aurait compétition pour les radicaux OH :

$$H_2 + OH = H_2O + H$$

et le rendement de la réduction diminue. Par contre, la présence d'oxygène favorise la formation de $H_2O_2$ sous l'action des rayons X et la réduction augmente. Enfin, l'oxydation se fait par le mécanisme habituellement admis :

$$Ce^{+++} + OH = Ce^{++++} + OH^-.$$

Nous avons abouti à cette conclusion en faisant les remarques suivantes :

1° Les irradiations conduisent rarement à un état d'équilibre radiochimique, mais le plus souvent la réaction va pratiquement dans un seul sens : oxydation ou réduction (*).

2° Les réductions sont plus rares que les oxydations et leurs rendements sont inférieurs, plus particulièrement dans le cas des rayons alpha.

3° Les systèmes, peu nombreux, où ces derniers provoquent des réductions sont caractérisés par un potentiel d'oxydo-réduction très élevé ou par un faible rendement. Le tableau suivant illustre cette conclusion :

On constate nettement un certain parallélisme entre le potentiel du système et le rendement de la réduction. On voit aussi que les oxydants les plus forts sont réductibles par $H_2O_2$ à l'état de valence inférieure :

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 = 2MnO_2 + 2OH^- + 2H_2O + 3O_2$$
$$Cr_2O_7^{--} + 3H_2O_2 + 8H^+ = 2Cr^{+++} + 7H_2O + 3O_2.$$

Ils doivent *a fortiori* réagir avec les radicaux OH, puisque une telle réaction conduit à une diminution d'énergie libre encore plus grande.

Il semble donc que les actions provoquées par les radicaux oxygénés sur les corps dissous sont beaucoup plus importantes que celles des atomes H : les

(*) Jusqu'ici deux cas d'équilibres radiochimiques produits sous l'action des rayons X ont été établis avec certitude : oxydo-réduction de $I_2/I^-$, formation et décomposition de $H_2O_2$. Nous ne connaissons aucun équilibre radiochimique avec les α-

TABLEAU I

| Systèmes | Potentiels en milieu acide | Rendement G | | Observations |
|---|---|---|---|---|
| | | Rayons X | Rayons α | |
| $MnO_4^-/MnO_2$ | + 1,67 | 12,0 (5) | 8,5 (11) | Réductible par $H_2O_2$ |
| $Ce^{++++}/Ce^{+++}$ | + 1,61 | 5,2 | 3,5 | *id.* |
| $Cr_2O_7^{--}/Cr^{+++}$ | + 1,36 | 3,8 (12) | — | *id.* |
| $IO_3^-/I_2$ | + 1,20 | 2,1 (8) | 0,5 (8) | |
| $Fe(C_{12}H_8N)_3^{+++}/Fe/C_{12}H_8N)_3^{++}$ *o* (-phénantholine de fer) | + 1,14 | 4,0 | 0,3 | à pH voisin de 6 (*) |
| $NO_3^-/HNO_2$ | + 0,94 | 0,42 (8) | 0,15 (8) | (**) |
| $Fe^{+++}/Fe^{++}$ | + 0,77 | 0,07 | 0,005 | $Fe_2(SO_4)_3\ \frac{M}{1000}$, *p*H 0,8 (***) |
| $AsO_4^{---}/HAsO_2$ | + 0,56 | — | 0,00 (9) | |
| $I_2/I^-$ | + 0,53 | 6,6 (8) | 0,00 (8) | |

(*) Les expériences avec les rayons X ont été faites par AMPHLETT (13) en présence d'oxygène. Elles ont été confirmées par les auteurs en l'absence d'oxygène et étendues aux rayons alpha.

(**) Le rendement de la réduction observé avec les rayons alpha est sans doute encore plus faible que celui indiqué. En effet la technique d'irradiation par le radon laisse passer une fraction des rayons bêta. L'énergie cédée par ces rayons à la solution peut être évaluée à 5 %.

(***) Ces résultats sont valables pour les conditions précises dans lesquelles nous avons opéré. Ils sont en accord avec les travaux de MILLER (14) sur l'oxydation de sulfate ferreux par les rayons X. Il semble que dans d'autres conditions on observe des réductions plus importantes. (SPICER (15), WEISS (16).

premiers provoquent soit des oxydations, soit, plus rarement, des réductions ; les derniers ne pourraient réduire que dans certaines conditions favorables, probablement très limitées (notamment dans le cas des rayons α) (*).

Ce comportement est sensiblement différent de celui auquel on doit s'attendre théoriquement si on considère uniquement la répartition géométrique des radicaux libres le long des trajectoires d'ionisation. En effet, l'étude de cette répartition conduit à la conclusion (18,4) en tenant compte des combinaisons et des recombinaisons que l'action sur les corps dissous des radicaux engendrés par les rayons X doit être environ 30 fois plus importante que dans le cas des rayons alpha. D'autre part, pour le même type de rayonnement, les atomes H étant plus uniformément distribués que les radicaux OH, ils devraient être plus efficaces que ceux-ci, c'est-à-dire que les réductions devraient être plus faciles que les oxydations (dans l'hypothèse que les H réduisent et que les OH oxydent). De telles conclusions ont été exprimées par exemple par LEA (18) et plus récemment par DALE et MEREDITH (19). Ces derniers auteurs admettent notamment qu'un soluté qui réagit avec les OH doit être présent à une concentration très grande pour qu'on puisse observer une réaction sous l'influence des rayons alpha et qu'on pourrait, par contre, concevoir que ce rayonnement soit plus efficace que les rayons X, lorsque le soluté réagit avec les H. Si on laisse de côté quelques corps organiques à structure très complexe, ces prévisions ne sont pas vérifiées par l'expérience. A concentration égale, les différences des rendements de réduction entre les rayons X et α dépendent essentiellement de la nature de l'oxydant : si celui-ci a un potentiel élevé, le rapport des rendements est seulement de 1,5 à 10 (tableau I). D'autre part, les rendements des oxydations ne sont pas plus faibles que ceux des réductions, mais comme nous l'avons dit plus haut, c'est plutôt le contraire qu'on observe.

Nous pensons qu'on ne peut rendre correctement compte des faits expérimentaux qu'en prenant en considération *le sort chimique* des radicaux après leurs combinaisons et recombinaisons. Les atomes H en se combinant entre eux ou avec d'autres radicaux perdent pratiquement tout pouvoir réducteur :

(1) $H + H = H_2 + 103$ Cal/mol.

(2) $H + OH = H_2O + 118$ Cal/mol.

Par contre, les radicaux OH se combinent dans un grand nombre de réactions exothermiques en donnant des produits qui sont encore des oxydants et parfois des réducteurs. Ces produits sont en outre susceptibles de déclencher des réactions en chaîne avec les corps dissous et d'avoir ainsi des effets bien plus importants que ceux qui correspondraient à leur formation dans l'eau pure. Nous donnons ci-après

(*) Tout récemment cependant, WEISS (17) a suggéré que certaines oxydations pourraient se produire sous l'action des ions $H_2^+$.

un certain nombre de réactions entre radicaux et entre ceux-ci et $H_2O_2$ avec les chaleurs actuellement admises (*). Il nous semble qu'elles sont assez suggestives pour expliquer l'asymétrie des actions chimiques des H ou OH.

TABLEAU II

| | | |
|---|---|---|
| (3) | $OH + OH = H_2O_2$ | + 56 Cal/mol. |
| (4) | $OH + OH = H_2O + O$ | + 18 » |
| (5) | $O + H = OH$ | + 100 » |
| (6) | $OH + H_2O_2 = H_2O + HO_2$ | + 39 » |
| (7) | $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ | + 24 » |
| (8) | $O_2 + H = HO_2$ | + 55 » |
| (9) | $HO_2 + H = H_2O_2$ | + 79 » |
| (10) | $H_2O_2 + H = H_2O + OH$ | + 62 » |

Nous ne voulons nullement affirmer que les atomes H n'exercent jamais d'actions réductrices. Un certain nombre d'entre eux peuvent échapper aux réactions avec d'autres radicaux ou atomes et réagir avec le soluté, et ceci doit surtout être vrai pour les rayons X. Il existe en outre une certaine probabilité que l'hydrogène moléculaire se transforme en atomique dans la réaction :

(12) $H_2 + OH = H_2O + H + 15$ Cal/mol.

Les données expérimentales sont encore trop restreintes pour pouvoir apprécier quantitativement l'importance de ces actions. On peut cependant affirmer que leur rôle, s'il n'est pas négligeable dans de nombreux cas, est au moins très réduit par rapport à celui des radicaux oxygénés. La facilité des hydroxylations de nombreuses molécules organiques sous l'influence des radiations ionisantes est également en faveur de cette conception. Il nous semble que celle-ci pourrait également contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes radiobiologiques.

(*) Les chaleurs des réactions (1), (2), (3) et (5) ont été choisies parmi les données récentes qui nous paraissaient les plus sûres. La valeur de 55 Cal/mol. pour la réaction (8) représente une moyenne entre les déterminations antérieures et les valeurs plus élevées (de l'ordre de 60 Cal.) admises récemment par WALSH ([20]) après une discussion théorique. Les chaleurs de toutes les autres réactions ont été calculées à l'aide des valeurs précédentes et de la chaleur de formation $O + O = O_2 + 117$ Cal/mol.

## BIBLIOGRAPHIE


(1) A. O. ALLEN. — *J. Phys. Chim.* **52**, 486, 1948.
(2) F. H. KRENZ. — *Proceed. of the Conf. on nuclear. Chem.*, Ottawa, 1947.
(3) F. S. DAINTON. — *An. Rep. Chem. Soc.*, **45**, 1, 33, 1949.
(4) M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, **47**, 624, 1950.
(5) G. CLARK et W. COE. — *J. Chem. Phys.*, **5**, 97, 1937.
(6) P. BONET-MAURY et M. FRILLEY. — *C. R.*, **135**, 400, 1944.
(7) I. KOLTHOFF et N. H. FURMAN. — *Potentiometric Titrations*, p. 266, 1926.
(8) M. HAISSINSKY et M. LEFORT. — *C. R.*, **228**, 314, 1949.
(9) M. LEFORT et M. HAISSINSKY. — *C. R.*, **230**, 534, 1950.
(10) M. HAISSINSKY et M. LEFORT. — *C. R.*, **230**, 1156, 1950.
(11) F. I. LANNING et S. LIND. — *J. Phys. Chem.*, **42**, 1229, 1938.
(12) H. FRICKE et F. BROWNSCOMBE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2358, 1933.
(13) C. AMPHLETT. — *Nature*, **165**, 977, 1950.
(14) N. MILLER. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 79, 1950.
(15) G. W. SPICER. — *Trans. Far. Soc.*, **31**, 1706, 1935.
(16) J. WEISS. — Communication personnelle.
(17) J. WEISS. — *Nature*, **165**, 728, 1950.
(18) D. E. LEA. — *Actions of Radiations on living cells.*, Cambridge Univ. Press., 1946.
(19) W. M. DALE, L. H. GRAY et W. J. MEREDITH. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London **242**, 56, 1949.
(20) A. D. WALSH. — *J. Chem. Soc.*, London, 1948, p. 331.


## DISCUSSION

**Dr. Burton**. — Est-ce que les chiffres qui sont donnés dans le tableau 2, sont consistants entre eux-mêmes ?

**Dr. Haïssinsky**. — A quelques calories près.

*Le Gérant* : M. CHATELET.

Imprimerie BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher). France. — 21-5-1951.
*Dépôt légal : 2e trimestre 1951.*

# COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
## DE LA
# SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
## POUR L'ANNÉE 1950-1951

---

*Président* .............. M. M. ABRIBAT
*Vice-Président* .......... M. A. DOGNON
*Secrétaire Général* ....... M. G. EMSCHWILLER
*Secrétaire Adjoint* ....... M. A. SAINT MAXEN
*Trésorier* ................ M. M. CHATELET

### *MEMBRES DU CONSEIL*

Mme DOBRY-DUCLAUX
MM. D. DERVICHIAN
G. KERSAINT
MM. R. ARDITTI
A. LANDUCCI
M. PRETTRE

### *ANCIENS PRÉSIDENTS*

MM. G. DARZENS, L. LAPICQUE, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, P. JOLIBOIS, J. TRÉFOUËL, P. JOB, R. AUDUBERT.

### *ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS*

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX.

---

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

# SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

**Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 9 Août 1937**

---

## BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V[e]

---

*Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec / sans (1) abonnement au Journal de Chimie Physique.*

*Nom du Demandeur:* ........................................

*Prénom:* ........................................

*Titres ou Profession:* ........................................

........................................

*Adresse:* ........................................

*A* ........................, *le.* ........................*19*

........................................................................

*MM.* ........................................

*consentent à présenter ma candidature.*

*Signature du demandeur:* ........................................

*Signature des parrains:* ........................................

........................................

(1) Rayer la mention inutile.